



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

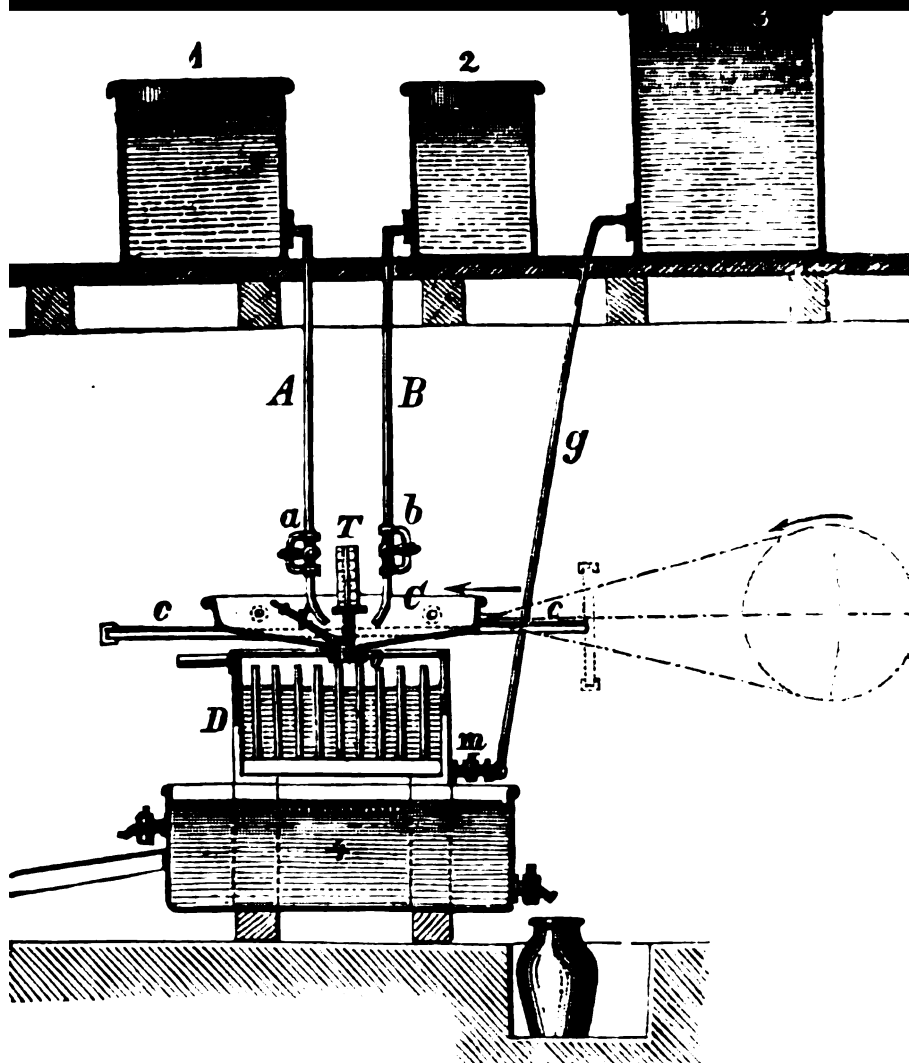
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

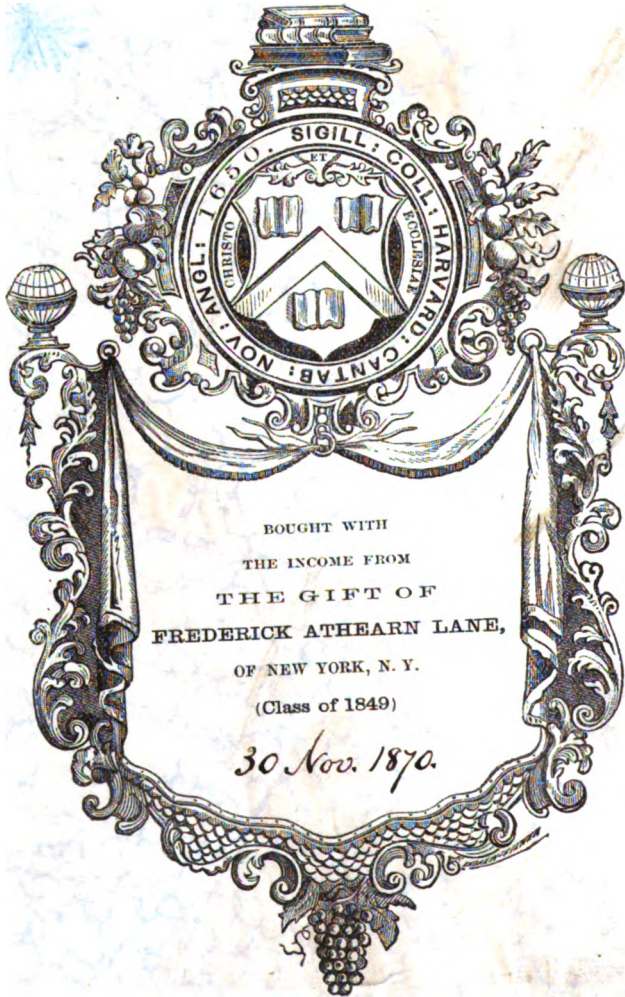


Jahresbericht über die Leistungen der chemischen ...

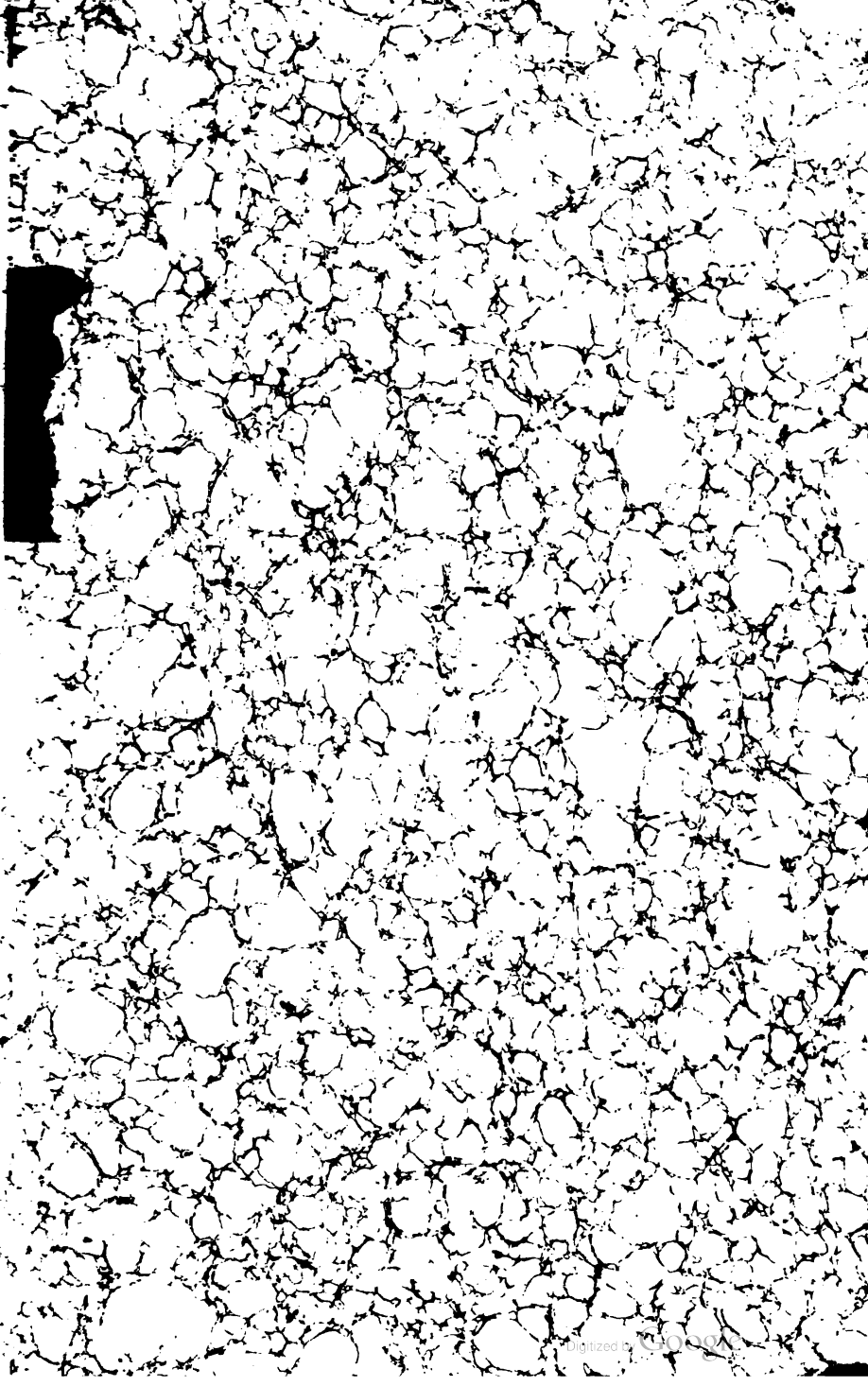
Johannes Rudolf Wagner, Ferdinand Fischer, Paul
F. Schmidt, Berthold Rassow, Friedrich Gottschalk

24-166

See 1285, 210



ANCE CENTER LIBRARY



Jahres-Bericht

über die Leistungen

der

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

Für

1868.

Herausgegeben

VON

Johannes Rudolf Wagner,

Dr. der Staatswirtschaft und der Philosophie, ordentl. öffentl. Professor der Technologie an der
k. Universität Würzburg.

Vierzehnter Jahrgang.

Mit 63 Holzschnitten.

C. Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1869.

Sci 1285.210

1870, Nov. 30,
Lane Fund.

Inhaltsverzeichnis.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

- Magnesium 1. auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 1. Darstellung des Magnesiums nach Mellor 2. nach Reichardt 2.
Natrium 3. Darstellung desselben in Manchester 3. nach Anderson 6. Verwendung zur Bereitung von Aetznatron 3. zur Herstellung von Zündrequisiten und Zündmassen nach H. Fleck 6.
Aluminium 7. Gegenwärtiger Stand der Aluminiumfrage 7. Löthen der Aluminiumbronze nach Chalet 7. Aluminiumlegirungen 7.
Indium 7. nach R. Meyer 8. nach Cl. Winkler 8.
Thallium 10. nach Carstanjen 10. nach Gunning 10.
Eisen 10. A. *Roheisenerzeugung*. I. *Eisenerze, Probiren derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen*. Kohlenstoffbestimmung nach Boussingault 10. Stickstoffbestimmung nach demselben 13. Phosphor- und Schwefelgehalt des engl. Roheisens nach Day 15. Analyse des Gichtstaubes der Hohöfen nach Leuchs 15. Eisenerze nach Daubrée 16. II. *Schmelzvorrichtungen, Darstellung von Roheisen*. Koksöfen mit geschlossener Brust und constantem Schlackenabfluss nach Lürmann 16. Gichtaufzug nach Wrighton und Crooke 17. Winderhitzung durch Hohofenschlacken nach Keil 17. Hohofen für Kerpely 17. mit erhitzter Gebläseluft nach Kerpely 18. Darstellung des Bessemerroheisens in England nach Grenier 18. III. *Eigenschaften und Constitution des Roheisens*. Graphitausscheidung im Roheisen nach Ledebur 22. Reinigen des Roheisens nach Caron 31. Nebenbestandtheile des Eisens nach Kleinschmidt 32. Gegenwärtiger Zustand der Roh- und Stabeisenerzeugung nach E. Fuchs 39. Produktionskosten des Roheisens in Rheinland-Westfalen 39. IV. *Veredlung von Eisengegenständen*. *Eisengiesserei*. Amalgamiren des Eisens nach H. Reinsch 40. Versinnen von Metallblechen nach Grüneberg und Gilbert 41.

- Verkupfern von Eisen nach Weiskopf 42. Oudry's Verfahren des Verkupferns nach Knut Styffe 42. Giessereibetrieb nach Dürre 44.
- B. Stabeisenerzeugung.** Zug im Puddelofen nach Malpas 44. Puddeln nach Urbin 44. nach Buch 44. Richardson's Puddelverfahren nach V. Day 47. Gebläse dazu nach Kirk 52. Reines geschmolzenes Eisen nach Troost 52. Verwerthung der Stahlschlacken und Cinders nach Hargreaves 53. Metallverlust bei der Stabeisenerzeugung nach Hargreaves 53. Prüfung des Eisens durch Magnetismus nach Payet 53. Durchdringen des Eisens durch Wasserstoffgas nach Cailletet 54. Eisenschlacken nach Crawshaw 54.
- C. Stahlerzeugung.** Fortschritte der Stahlfabrikation nach P. Tunner 54. nach R. Wagner 57. Bessemerprocess nach Kn. Styffe 57. Fortschritte beim Bessemerprocess in England nach Ulrich, Wiebener u. Dressler 63. (Materialien 65. Feuerfestes Material 66. Betrieb der Bessemeranlagen 68. Weitere Verarbeitung der Bessemergüsse 70.) Das Bessemeren in Neuberg nach Pfeiffer 73. Entfernen des Phosphors und Schwefels beim Bessemeren nach Bennet 74. Verbesserter Bessemerapparat nach Sharp und Webb 75. Martin und Bérard's Verfahren der Stahlfabrikation nach Vincent Day 76. Stahlbereitung nach Siemens 80. Martins Gussstahl nach Matthieu 81. nach Peipers 83. Stahlfabrikation mit Hilfe von Salpeter nach Hargreaves 84. nach Heaton 87. nach Bessemer 87. Spectrum der Bessemerflamme nach Watt 89. Zukunft der Eisenindustrie nach Hewitt 91. Eisenproduktion 93.
- Silber 93.** Entsilberung des Werkbleies durch Zink 93. nach Millan und Blagden 94. nach Flack 95. Entzinkung des Armbleies 96. nach Illing 97. (auf den rheinischen Hütten 98. auf Clausthaler Hütte 101. Entzinken mit saurem schwefelsaurem Natron 104). Entsilberung von Schwarzkupfer 105. Drittel-Silberlegirung (*alliage tiers-argent*) 105. Galvanische Versilberung von Haken und Oese nach Toberer 106. Dünne Silberfolie nach Weiskopf 106. Silberprobe nach Christomanos 107.
- Gold 107.** Reinigen des Goldes nach Miller 107. Zugutmachen der Gold- und Silbererze nach Fuller und Soulié 108. Feingoldschlägerei in Bayern nach H. Kieser 110. Gold- und Silberproduktion 110.
- Nickel 111.** Nickelhaltiges Magneteisen nach Petersen 111. Gewinnung von Nickel aus Kupfererzen nach v. Kripp 111. aus Rewdanskite nach Hermann 112. Aluminiumhaltiges Neusilber nach Winkler 113. Min-argent nach Schmitte und Levallois 113. Produkte der Nickelindustrie in Paris 1867 113. Nickelmetall von Val-Benoit 114.
- Kupfer 114.** Staubstrommethode nach H. Wedding 114. Dozier's Verfahren Erze zu reduciren nach Dürre 115. Kupfer aus Röstrückständen von Pyrit nach Henderson 117. Chlorirende Röstung in Gerstenhöfer's Ofen nach Stetsfeldt 117. Galvanische Kupferfällung aus Cementwasser nach Patera 117. Garmachen von Schwarzkupfer nach Leclerc 118. Schmelzen des Kupfers nach Rust 118. Kupferproduktion 118. — (Berichtigung, die H. Wagner'sche Methode der hydrometallurgischen Kupfergewinnung betr. 119).
- Kupfer- und andere Legirungen 119.** Bronze-giesserei von Thiebaut nach Kohl 119. Unächter Golddraht von Hélois nach Debray 122. Metallschlägerei Bayerns nach Kieser 123. Glockengiesserei nach Schaffhäufl 123. Bronze von Peter Vischer nach E. Reichardt 123. Pariser Metallcompositionen (Aluminiumbronze 124. Kadmiumhaltiges Neusilber 124. Oxide 124) nach Rochleder 124. Goldähnliche Legirung 124. Sterrometall nach Birkholz 125. Türkische Kanone nach Abel 125.

- Bronze aus Ninive nach Fellenberg 126. Clichirmetall nach Hofer-Grosjean 127. Greniren von Messingblech nach Stölzel 127.
- Galvanotechnik** 129. Weil's Verkupferung des Eisens nach Kunheim 129. nach C. Stölzel 131. Masselotte's matte Vergoldung nach Barral 131. Formmasse für Galvanoplastik nach v. Kress 139. Galvanoplastische Eisenniederschläge von Klein nach Jacobi 141. nach Feuquières 145. nach Varrentrapp 145. Gemusterte Arbeit auf galvanoplastischem Wege nach Balsamo 148.
- Blei** 148. Przibramer Hartblei nach Mrazek 148. nach Balling 149. Zinkbleilegirungen nach Phlo 149.
- Zink** 149. Doppelzinkofen (Schüttöfen) nach Dähne 149. Zinkproduktion 151.
- Platin** 151. Verplatiniren nach R. Böttger 151. nach Dodé 151. Legirung von Platin und Stahl 152.
- Uran** 152. Metallisches Uran nach Péligot 152.
- Titan** 152. Metallisches Titan nach Merz 152.
- Antimon** 153. Antimonanalysen nach v. Lindheim 153. Antimonproduktion 154.
- Arsen** 154. Produktion von Arsenerzen nach Petitgand 155.
- Quecksilber** 154. Verwerthung der Rückstände der amerikanischen Amalgamation nach Mann 154. Quecksilberproduktion nach Petitgand 156. nach Wagner 156.
- Metallurgische Literatur:** 1. Eisenhüttenwesen von Knut Styffe 156. 2. Metallurgie von Stölzel 157. 3. Hohofen von C. Schinz 157. 4. Sidérurgie par Jordan 157. 5. Gasfeuerung von Steinmann 158. 6. Metallurgy of Iron von Bauerman 158. 7. Eisenindustrie Böhmens von Balling 158. 8. Rapports du Jury international 158. 9. L'Italie économique 158. 10. Technolog. Studien von Wagner 158.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

- Lagerstätten von Schwefel in Sicilien** nach Ellis 159. Schwefelminen am Rothen Meere nach Gärtner 159. Schwefelproduktion nach Daubrée 161. nach R. Wagner 161. Löslichkeit des Schwefels nach Cossa 162. Quellen des Schwefels für die Schwefelsäurefabrikation nach Mactear 162. Schweflige Säure beim Rösten der Kupferkiese nach Spence 164. Vorgang beim Rösten der Kiese nach Fortmann 164. nach E. Kopp 168. Röstrückstände der Pyrite nach Scheurer-Kestner und Rosenstiel 168. nach Phipson 169. Gerstenhöfer'sche Röstöfen in Wales 169. Darstellung von schwefliger Säure nach Stolba 169. Fabrikmässige Darstellung von Schwefelsäure nach Lardani u. de Susini 169. Fortschritte in der Schwefelsäurefabrikation nach R. Wagner 170. Prüfung der Schwefelsäure nach Lunge 171. nach Warrington 174.
- Regeneration des Schwefels** 174. Allgemeines 174. Verfahren von L. Mond 177. von M. Schaffner 183. von P. W. Hofmann 183. Schwefelregeneration nach Scheurer-Kestner 184. Schaffner's Regenerationsverfahren 185. (a. Darstellung der schwefelhaltigen Laugen 185. b. Zersetzen der Laugen mit Salzsäure 188. c. Darstellung

- von reinem Schwefel 190). Verwerthung der Soda- und Chlorkalkrückstände in Dieuze nach Rosenstiehl 195. Bildung von Wasserstoffsulfid bei der Schwefelregeneration nach A. W. Hofmann 197. Schwefelkohlenstoff 197. Reinigen desselben nach Commaille 197. Sodafabrikation 198. Notizen über die *Pennsylvania Salt manufacturing Company* in Natrona nach Ott 198. nach Ellis 198. Aetznatron aus Fluornatrium nach Jean 199. Soda aus Kochsalz nach Swager 199. nach Gattmann 199. Verarbeitung der Stahlschlacken auf Soda nach Hargreaves 199. Soda direct aus Kochsalz nach Schlösing u. Rolland 199. Reinigen der Steinkohlen zu Leblanc's Process nach Hargreaves 201. Soda mittelst Aetzstrontian nach Ungerer 201. Ungarische Soda nach Schapring 202. Analysen raffinirter Soda nach Tissandier 203. Kryolithsoda nach Wagner 204. Soda aus Chilisalpeter 204. Aetznatron nach Tissandier 204. Condensation der Salzsäure in den Sodafabriken nach Lunge 205. Fermente im Natronbicarbonat nach Le Ricque de Money 205. Auslaugesapparat nach Havrez 205. Etageöfen nach Perret 206. Drehofen nach Balard 206. Sodaproduktion 206.
- Chlor und Salzsäure 207. Constitution des Chlorkalks nach J. Kolb 207. nach A. Riche 210. nach A. Bobierre 213. nach Scheurer-Kestner 216. Chlorkalkprüfung nach Lunge 219. Schutz der Horden nach Winkler 222. Neue Methoden der Chlordarstellung aus Chlorkupfer 222. aus Kochsalz und Eisensulfat 222. Regeneration des Brausteins nach E. Kopp 222. nach Rosenstiehl 224. nach A. Oppenheim 224. nach M. Schaffner 225. Darstellung reiner Salzsäure nach Hofmann 225. Condensation der Salzsäure in den englischen Sodafabriken nach Lunge 226. Fabrikation und Verwendung der Salzsäure nach Balard 244. Fabrikation des chloresäuren Kalis in England nach Lunge 245. Verwendung des Chlorcalciums nach Nicklès 250. Strassenbepflanzung mit Chlorcalcium nach Müller 252.
- Brom 252. Gegenwärtiger Stand der Bromfrage nach Balard 252. nach F. Michels 253. Prüfung des Bromkaliums nach Baudrimont 253.
- Jod 253. Jodgewinnung aus Varech nach Lauroy 253. Gegenwärtiger Zustand der Jodfabrikation nach Balard 254. Jod im Gichtstaube der Hohöfen nach Leuchs 254. Prüfung des Jods nach Bobierre 254.
- Salpetersäure 254. Reagenz auf dieselbe nach R. Böttger 254. Nöllner's Salpetersäurebestimmung nach Span 255. nach Nöllner 256.
- Sauerstoffgas 256. nach Clomachine und Moret 256. nach Archereau 256. nach Saint-Edme 256. Chemisch reiner Sauerstoff nach Böttger 256. Mallet's Verfahren der Darstellung von Sauerstoff (und Chlor) 257. Darstellung von Sauerstoff aus Kalibichromat nach Brunner 259. aus der Luft nach Gondolo 260.
- Phosphor 261. Vorkommen der natürlichen Phosphate nach Daubrée 261. Fabrikation von Phosphor nach Aubertin und Boblique 261. Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen nach Lemoine 261. Spec. Gewichte einer Phosphorsäurelösung nach Watts 263. Darstellung von phosphorsaurem Natron nach Jean 263. Saurer phosphorsaurer Kalk nach v. Liebig 264.
- Wasserstoffgas 264. Darstellung nach Tessié du Motay und Maréchal 264. nach Vial 264. Wasserstoffsuperoxyd nach Houzeau 264.
- Kohlensäure 265. Darstellung nach Noël 265. nach Nicklès 265. Bestimmung der Kohlensäure nach Vogel 265.
- Siliciumverbindungen 265. Darstellung von Fluorsilicium nach F. Bothe 265. Kieselfluorwasserstoffsäure nach Balard 266.

Graphit 266. Prüfung des Graphits nach Gintl 266. Graphitlager in Californien 267.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

a) Anorganische.

Ammoniak und Ammoniaksalze 269. Schwefelsaures Ammoniak auf Gaswasser nach Esson 269. nach Audouin 273. aus Schleusenwasser nach Coste u. Paupin de Rosnay 273. Ammoniak zum Verseifen der Fette nach Bourgougnon 273. als Antichlor nach Kolb 273.

Kochsalz 274. Steinsalzlager bei Sperenberg 274. Salzdenaturierung 275. Heben der Soole nach Claus 276. Salzproduktion in der Schweiz 276. in Italien 276.

Kalisalze 276. Chemische Industrie Stassfurts nach Michels 276. Kainit nach A. Frank 281. nach v. Filly 281. nach Lehmann 281. Bildung des Schönits oder Pikromerits 281. Darstellung von schwefelsaurem Kali nach Grüneberg 282. Kalisalzlager in Kalucz 283. Stassfurter Kalisalze nach Cordel 284. Kaliindustrie im allgemeinen nach Balard 285. Verwerthung der Salinenmutterlauge nach Merle 285. Weissgebrannte Schlempekohle (Salin) nach Tissandier 285. Rohpotasche aus dem Schweisse der Schafwolle nach Tissandier 285. Analyse von raffinirter Potasche nach Tissandier 286. von schwefelsaurem Kali nach Tissandier 286. von Chlorkalium nach Tissandier 287.

Salpeter 288. Fabrikation von Conversionssalpeter nach Nöllner 288. nach H. Grüneberg 288. Entstehung der Salpeterlager in Peru nach Nöllner 290. nach Thiercelin 293. Gewinnung des ostindischen Salpeters in Calcutta nach Grüneberg 293. nach Palmer 294. Salpetrigsaures Ammoniak in der Luft nach Fröhde 297. Salpetrigsaures Kali im Salpeter nach Böttger 297. Salpetersaure Salze der Rübe nach Cordel 297. Analysen von Natronsalpeter nach Tissandier 297. Kalibestimmung nach Gladisz und Balo 298. Salpeterexport von Calcutta nach Grüneberg 299.

Schiesspulver 300. Weisses Pulver nach Reveley 300. Pulver nach Hahn 301. nach Neumeyer 301. Pikrinsaures Kali in der Pyrotechnik nach Désignolles und Casthelaz 302. Pikrinsaures Ammoniak zu farbigen Flammen nach denselben 302. Verhalten von Pikrinsäure zu übermangansaurem Kali nach R. Böttger 302. Zündsatz für elektrische Zünder nach Abel 303. Elektrische Klepsydra nach le Boulengé 303.

Borsäure und Borate 303. Vorkommen der Boronatrocalcite in den Salpeterlagern in Peru nach Nöllner 303. Analysen von Tiza nach Walker 304. Darstellung von Borax nach Jean 305. Vorkommen von Borsäure nach Daubrée 305. nach Jervis 305.

Magnesiapräparate 305. Verarbeitung des Kieserits nach Michels 305. nach Grüneberg 308. Dichten der Lösung von Bittersalz und von Chlormagnesium nach Oudemans 310.

Ultramarin 311. Constitution desselben nach W. Stein 311. Ultramarinfabrik in Kaiserslautern nach Grüneberg 312. nach Kunheim 312.

- Ausnutzung der Schwefelsäure der Ultramarinlauge nach Hanstein 312. Ultramarinpapier nach W. Stein 313.
- Barytpräparate 314. Schwefelbarium nach Langsdorf 314. Aetzbaryt in der Zuckerfabrikation nach Pierre u. Massy 314.
- Alaun 314. aus den Alaunsteinen Ungarns nach Blumenwitz 314. Kryolithproduktion nach Ellis 322. Kalium-Aluminiumfluorid nach Fleury 322.
- Blutlaugensalzfabrikation 322. Theorie derselben nach E. Meyer 322.
- Eisenpräparate 324. Eisenmennige von Schloer und Leroux 325. von Clauss 325. Conserviren von Eisenvitriol nach Welborn 326.
- Manganpräparate 326. Nürnberger Violett nach Leykauf 326. Uebermangansäures Kali nach Staedeler 327. Baryt im Braunstein nach Tuchschmidt 328.
- Zinkpräparate 328. Verdichtungsapparat für Zinkweiss nach Flamm 328.
- Kobaltpräparate 330. Kobaltbronze nach Winkler 330. Zinkgrün nach Moulin 331.
- Bleipräparate 331. Bleiweiss nach Girard 331. nach Fell 331. Salpetersaures Bleioxyd nach Lunge 331. Dichte einer Bleizuckerlösung nach Oudemans 332.
- Kupferpräparate 332. Fabrikation der Kupfersalze nach Lunge 332. Bronze-farbenfabrik in Bayern nach Kieser 332.
- Chrompräparate 333. Darstellung von Chromoxyd (Chromgrün) nach Casthelaz und Leune 333. Chromoxyd zum Stahlpoliren nach Stoss 334. Lockeres Chromoxyd nach Böttger 334. Fabrikation des chromsauren Kali nach Persoz 334. Chromeisenstein nach Daubrée 336.
- Zinnpräparate 335. Fabrikation von Zinnsalz nach Lunge 335. Verbindung von Zinnchlorür mit Kochsalz nach Nöllner 336.
- Wolframpräparate 337. nach H. v. Perger 337. Phönixessenz 337.

β) Organisch-chemische Präparate.

- Essigsäure 338. Dichloressigsäure nach Urner 338.
- Buttersäure 338. aus unreinem Glycerin nach Perutz 338.
- Benzoëssäure 339. aus Benzoylwasserstoff nach Dalsace 339. nach Hofmann 339. Surrogat der Benzoëssäure nach Merz 339.
- Bittermandelöl 340. aus Toluenylhydrat nach Dalsace 340. Bittermandelöl mit Blausäure nach Dussant 340. Bittermandelöl aus Chlorbenzyl nach Lauth und Grimaux 341.
- Glycerin 341. Prüfung desselben nach Vogel 341. nach Plate 342. Verdampfbarkeit des Glycerins nach König 343. Glycerin als Lösungsmittel für Stärke, Zucker und Gummi nach Vogel 344.
- Nitroglycerin 345. nach E. Kopp 345. nach Rudberg 347. nach Tilberg 351. Aufbewahrung und Behandlung des Nitroglycerins 352. Explosionen von Nitroglycerin 354. Nobel's Dynamit nach v. Hinzenau, Fuchs u. A. 354.
- Schiessbaumwolle 357. Transport desselben auf Eisenbahnen nach Wilson und Prentice 357. Darstellung nach Berard 358. Widerstandsfähigkeit der Schiessbaumwolle gegen Feuchtigkeit nach Prentice 358.
- Seife 458. Analyse französischer Seifen nach Tissandier 358. Glycerin-seife nach Payne 359. nach Pecher 359. Ermittlung des unverseiften Fettes in der Seife nach Perutz 359.
- Opiumalkaloide 360. Opiumgewinnung bei Berlin nach Harz 360.
- Literatur:* Waarenlexicon von Weidinger 364. Taschenwörterbuch der Technologie von Gerding 364. Grundriss der Salinenkunde von B.

Kerl 364. Handbuch der Technologie von R. Wagner 364. Pariser Ausstellungsberichte 365. Lehrbuch der reinen und techn. Chemie von Gottlieb 365. Beobachtungen über die Fortschritte der Industrie von Fürsteder 366. Lehrbuch der chem. Technologie von Knapp 365.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. Glasfabrikation.

Fortschritte der Glasfabrikation nach R. Wagner 366. Barytglas nach Jeanne 369. Gläser für chemische Geräthe nach Stas 370. Flintglas nach S. Merz 370. Kryolithglas nach Ellis 370. nach Weiskopf 371. Farbenveränderung des Glases im Sonnenlicht nach Gaffield 371. Zusammensetzung des Weisshohlglases nach Benrath 372. Russische Tafelglasfabrikation nach Benrath 374. Zusammensetzung des Spiegelglases nach Benrath 376. Constitution des Bleiglasses nach Benrath 381. Glasversilberung nach v. Liebig 381. Spiegelbeleg mit Natrium-Amalgam nach Reindel 385. Vergoldung des Glases nach Wernicke 386. nach Böttger 388. Siegwart's Verfahren, Photographien in Glas zu ätzen nach Liesegang 388. Glas als Gespinnstfaser nach Brunfaut und Fr. Kick 391. Neues Verfahren zum Glassprengen 392. Kühlöfen für Fensterglas nach Bievez 392. Reinigung der Steinkohle in Glasfabriken nach Hargreaves 393.

B. Keramik.

Untersuchungen über feuerfeste Thone nach E. Richters 394. Ermittlung des Grades der Feuerbeständigkeit der Thone nach E. Richters 399. Feuerfeste Thone in Paris nach Chandelon 406. nach Bischof 406. Thone von Lengenau nach Graeger 406. Glasur für Thonwaaren nach Holzschuher 406. Bleifreie Glasur nach Richard 407. Maschinenziegelei nach E. Teirich 407. (Ziegelmaschine von Cazenave 413. von Durand 414. von J. Gregg 414). Ziegelmaschine nach Douglas 417. nach Döberg 418. Einrichtungen zur Ziegelfabrikation nach Fikentscher 424. Ursache der Färbung verschiedener Ziegelsorten nach Remelé 431. Ringofen nach Michell 433. Hydraulische Ziegelpresse nach Bodmer 433. Fabrikation von Kalkziegeln nach Klette 433. nach O. Wagner 434. Magnesiaziegel nach Caron 434. nach Tessié du Motay und Maréchal 436.

C. Kalk, Mörtel und Gyps.

Kalkwerkbetrieb Sachsens nach Wunder, Herbrig und Coultitz 437. *Pearl hardening* nach Lunge 442. Löslichkeit des Gypses in Wasser nach Church 444. Mörtel von altrömischen Bauten nach Spiller 444. Einfluss der chemischen Zusammensetzung bei Cementen nach Remelé 445. Lapidar von Brückner, Lampe u. Co. 446. Conserviren der Steine nach Dent u. Brown 447.

Literatur: Guide du verrier par Bontemps 447. Rapports du Jury international 447. Preuss. Ausstell.-Bericht 447. Schweizer Ausstell.-

Bericht 447. *L'Italie économique* 447. Reale comitato dell' Esposizione internazionale 448. Bericht von Lübke 448. Kunstindustrie der Gegenwart von Falke 448. Künste und Kunstindustrie von Fr. Pecht 448. Technologische Studien von R. Wagner 448. *L'art du briquetier par Challeton* 448. Türrschmied's Notizblatt 448. Hydraulische Mörtel von W. Michaëlis 448. Die Normal-Zusammensetzung bleifreien Glases von Benrath 449.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungsstoffe.

Getreide, Mehl und Stärke 450. Conservation des Getreides nach Thiel 450. Buchweizenmehl nach Gunning 451. Getreideschälmaschine nach Rosenhain 452. Stand der Mehlbereitung nach Thiel 452. Anwendung der Schwefelsäure in der Stärkefabrikation nach Fesca 454. Produkte und Apparate der Stärkemehlfabrikation nach Thiel 457. Stärkesorten auf der Ausstellung nach J. Wiesner 458. Anwendung der Centrifugen und Trockenstuben in den Stärkefabriken 458. Fremde Bestandtheile im Stärkemehl nach Lindemeyer 458. Zerlegung der Stärkemehlkörner nach Jessen 459. Rückstände von der Stärkefabrikation 459. Beurtheilung des Werthes der Stärke nach J. Wiesner 459. Bestimmung der Stärke als Traubenzucker nach Philipp 462. Dextrinsorten nach Forster 464.

Brotbereitung 469. mit Natronbicarbonat und Salzsäure nach v. Liebig 469. mit Natronbicarbonat und Salmiak nach Puscher 469. Horsford's Backpulver (*Yeast-Powdre*) nach R. Wagner 470. nach v. Liebig 470. Knetmaschinen und Backöfen nach Thiel 474. Heisswasserheizung für Backöfen nach Wieghorst 478.

Zucker 479. a) *Statistisches und Volkswirtschaftliches*. Rübenzuckerproduktion im Zollverein 479. in England 479. b) *Rübenzuckerfabrikation*. Maschine zum Trennen der leichten und schweren Rüben nach Knauer 479. Metapectinsäure aus Rüben nach Scheibler 480. Schleudermaschine nach Brissonneau und Bertholomey 480. Extraction des Zuckers nach Boivin und Loiseau 480. Elektricität zum Bleichen von Zuckersaft nach Scheibler 481. Methode der Bestimmung der Ausbeute in Zuckerfabriken nach Stammer 481. Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Füllmasse, des Syrups etc. nach Stammer 481. Beispiel der Diffusion nach Anthon 481. Dubrunfaut'sches Verfahren der Zuckergewinnung durch Osmose nach Taussig 482. Läutern des Rübensaftes mit schwefelsaurer Magnesia nach Morgenstern 490. Anwendung des Baryts in der Zuckerfabrikation nach Pierre und Masey 491. Einfluss der Rübensalze auf die Krystallisation des Zuckers nach Payen 491. Presse nach Molinos und Pronnier 493. nach Poizat und Druelle 493. nach Champonnois 493. Verfahren der Saftgewinnung nach Champonnois 493. nach Payen 493. Linard's Verfahren zum unterirdischen Transport des Rübensaftes nach Dureau 493. c) *Rohrzucker* etc. Raffination des Rohzuckers nach Anthon 494. nach Belin 498. nach du Rieux, Röttger, Jünemann und Cuillier 498. Schweflige Säure zum Bleichen des Zuckers nach Monnier 499. Reinigen von

- Rohrzucker und Melasse nach Wöstin 500. Einwirkung des Wassers und neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker nach Classen 501. Melassebildende Stoffe nach Anthon 502. Kalkoxalat als Incrustation der Abdampfgefäße nach Anthon 506. Schaumschlag für Zuckerfabriken nach Morelle 506. Analyse der Rohrzucker und Syrrupe nach Landolt 506. Aschengehalt der Rohrzucker nach Scheibler 510. Approximative Werthabschätzung der flüssigen Produkte nach ihrer Dichte nach Anthon 510. Mängel in der Bezeichnungsweise der analytischen Ergebnisse von Zuckerprodukten nach Anthon 512. Specifische Gewichte einer Zuckerlösung nach Anthon 514. Berichte über den Zucker auf der Pariser Ausstellung 515. d) *Knochenkohle*. Einige Eigenschaften derselben nach Wallace 516. Wirkung der Knochenkohle auf Zuckerlösungen je nach deren Concentration nach Anthon 517. Einwirkung der Salzsäure auf die Betriebs-Knochenkohle nach Stammer 518. Absorptionsvermögen der Kohle gegen Farbstoffe nach Anthon 518.
- Gährungsgewerbe 519.** A. *Gährung im Allgemeinen* 519. Bierhefe nach Trécul 519. Blattläuse in der Hefe nach Pohl 520. Fabrikation der Wiener Hefe nach Payen 520. Organische Base als Produkt der Alkoholgährung nach Oser 521. B. *Weinbereitung*. Parasiten im Weine nach Graeger 521. Trimethylamin im Weine nach Ludwig 522. Weinverbesserung nach Kolb 522. Scheelisiren des Weines (durch Glycerin) 523. Rossignol's Apparat zum Erwärmen des Weines nach Pasteur 525. Zuckerbestimmung im Wein nach Stahlschmidt 528. Säurebestimmung im Moste nach Pasteur 530. Ausstellungsberichte üb. den Wein 532. C. *Bierbereitung*. Vergährungsgrad von Münchener Sommerbieren nach Prandtl 533. Mälzversuche mit Gerste nach Lermer 533. Bestimmung des Maischextractes nach Zulkowsky 536. Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin in der Bierwürze und Vergährbarkeit des Dextrins nach Gschwaendler 543. Gusseliserne Kühlschiffe 548. Pichen der Bierfässer nach Holbeck und Gottfried 548. Fabrikation von Bierextract nach Habich 549. Conserviren des Bieres nach Habich 549. Allgemeines über Bierbereitung nach Payen 550. nach Thiel 550. nach Noback 550. nach v. Schwarz 550. D. *Spiritusbereitung*. Ueberführung der Stärke in Zucker nach Dubrunfaut 550. Milchsäuregährung der Maische nach Schultze 559. Bildung von salpetriger Säure bei der Gährung des Rübensaftes nach Reiset 562. nach Schlösing 563. nach Béchamp 565. Apparat zur Darstellung der schwefligen Säure für die Spiritusbereitung nach Hatschek 566. Destillirapparate nach Siemens 568. nach Thiel 571. nach Egrot 571. nach Chabrol 571. Rectification der Weingeistdämpfe nach Bequet und Champonnois 571. Melassebrennerei Böhmens nach Schultze 571. Mais zur Spirituserzeugung nach Bergsträsser 571. nach Schultze 571. Alkoholische Getränke Mexico's nach Thomas 573. Liquometer nach Reynolds 574. Ponderimeter nach Desbordes 575. Alkoholometer nach Racowitch 575. Alkoholmessapparat nach Siemens 576. Spiritustransportfässer nach Schultze 576. E. *Essigbereitung*. Singer's Essigregenerator nach Reimann 578. Holzessiggewinnung nach Gillot 583. *Literatur*: Gährungschemie von Stahlschmidt 583. Schule der Bierbrauerei von Habich 583. Etudes sur le vinaigre par Pasteur 583. Landwirthschaftliche Gewerbe auf der Pariser Ausstellung von Thiel 583.
- Fleisch und Conserviren desselben 584.** Fleischextract nach v. Liebig 584. Conserviren des Fleisches nach Graeger 587. nach Payen 587. nach Al. Bauer 587. nach Medlock und Bailey 587. mittelst Ammoniak und

- Eis nach Moigno 587. mittelst Aether nach Martin 589. Verhalten des Fleischextracts zur Gerbsäure nach A. Vogel 589. Australisches Fleischextract nach Gehe & Co. 590. Fleischproduktion und Fleischverwerthung in Buenos Ayres nach Heuser und Claraz 590. Theorie der Muskelarbeit nach v. Liebig 591.
- Milch und Käse 591. Condensierte Milch von Kempten nach Werner 592. von Cham nach L. v. Wagner 592. nach Karmrodt 592. nach Wiederhold 593. Buttermaschine nach Clifton 593. Fabrikation von Schweizerkäse nach P. Bolley 593. nach Lindt 593. Backsteinkäse nach Lindt 597. Allgemeines über Käse 597.
- Fette Oele 597. Râffiniren nach de Keyser u. Comp. 597. Bleichen nach Dietrich 597. Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff nach Loy 598. nach Barral 598. nach Thiel 598. nach Heyl 598. Prüfung der fetten Oele nach Casselmann 598.
- Tabak 598. Tabakpapier nach Ulex 598. Verbrennungsprodukte nach A. Vogel 598. Allgemeines 598.
- Technologie des Wassers 598. *a) Anwendung des Wassers.* Kesselsteinbildung nach Lermer 598. Baker's Anti-Incrustator nach Mack 600. nach Karl 601. Kette zum Beseitigen des Kesselsteins nach Ortolan 601. Weichmachen des Wassers nach Schulze 601. Salpetersaure Salze im Brunnenwasser nach Fritzsche 603. nach Chapman 605. Analyse der Trinkwässer nach Frankland und Armstrong 605. Bestimmung der organ. Substanzen darin nach Bellamy 605. Filtriren von Wasser nach Bourgeoise u. Comp. 605. Einwirkung von Kochsalz auf Werkzinn nach Weber 605. *β) Eiszerzeugung.* Eisapparat nach Toselli 605. nach Swoboda und Thénard 606. Allgemeines 606. *γ) Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Desinfection nach Süvern 606. Düngstoffe der Städte nach Varrentrapp und Wiebe 607. nach Reichardt 608. nach Löhmann 608. nach Vogel 608. *Literatur:* Anlage städtischer Abzugskanäle von Bürkli 609. Kanalisierung der Stadt Berlin von Behrend 609. Entwässerung der Städte von Varrentrapp 610. Water Analysis von Wanklyn 610.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

- Flachs und Baumwolle 611. nach Finaly 611. nach Wiesner 611. Brechmaschinen nach Möller 610. Bleichen der Flachsfasern nach Kolb 611. Bestandtheile der Baumwollfaser nach E. Schunck 614.
- Wolle 617. Wollwäsche nach Rühlmann 617. Wollentfettung nach Hartmann 617. Waschen der Wolle nach Vogel 618.
- Seide 618. Mikroskopie derselben nach Wiesner und Pensch 618. Sitz der hygroscopischen Eigenschaft der Seide nach Bolley 620. Beschwerde der Seide nach Goppelsröder 621. Seidenzucht nach Blanchard 621. nach Pasteur 621.
- Färberei 621. *a) Farbstoffe und Färbematerialien* 621. *α) Vegetabilische Farbstoffe* 621. Krappfarbstoffe 621. Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen nach Graebe und Liebermann 621. nach A. Strecker 622. Darstellung der Krapppigmente nach E. Kopp 622. nach A.

Paraf 623. nach Clavel 624. nach Leitenberger 624. nach Martin 626. Werthsermittlung des Indigs nach Leuchs 626. Zinkküpe nach Baeyer 629. Lösen von Indig nach Stockvis 629. nach Dumas 629. Reduktion des Indigblau nach Baeyer 629. Curcumagelb nach Suida und Daube 631. Rhamnusfarbstoffe nach Stein 631. Safransurrogat nach Mittenzwey 631.

- ß) *Theerfarben.* a) *Darstellung der Roh- und Zwischenprodukte.* Analyse des Anilins nach J. Wolff 631. Erkennen von Anilin neben Toluidin nach Rosenstiehl 635. Pseudotoluidin im Anilinöl nach Rosenstiehl 636. Unterschied zwischen Anilin, Pseudotoluidin und Toluidin nach Rosenstiehl 638. Einwirkung von unreinem Alkohol auf Anilinfarben nach Tillmanns 639. Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer nach v. Fritzsche 641. Darstellung von Benzol und Nitrobenzol nach Lauth 641. Produktion von Theer in Berlin 641. Ausbeute an Theerprodukten nach Chateau 642. Darstellung der Rohstoffe der Theerfarbenindustrie nach Hofmann, de Laire und Girard 642. b) *Anilinroth.* Anilinfarben im Thierreiche nach Ziegler 642. Fabrikation von Rohanilin und seiner Salze nach Hofmann, de Laire und Girard 643. nach Lauth 643. Darstellung von Anilinroth mittelst Molybdänsäure nach Fröhde 643. Geranosin nach Luthringer 643. c) *Anilinviolett* und *Anilinblau.* Blau- und violettgefärbte Derivate des Rosanilins nach Hofmann, de Laire und Girard 643. nach Lauth 643. Blau nach J. Wolff 643. Gelbes und grünes Pigment aus Bleu de Paris nach J. Wolff 644. Umwandlung von Mauvanilin in Blau und Violett nach Girard und de Laire 644. Lösliches Anilinblau nach Naschold 644. Wirkung des Chlorkalks auf Anilin nach Perkin 645. In Wasser lösliche Anilinfarben nach Zinsmann 646. d) *Anilingrün.* Anilingrün nach Hofmann, de Laire und Girard 648. nach Quesneville 648. Xanthalingrün nach Wolff 648. Saint-Rampertgrün nach Fredière 648. Anwendung des Jodgrün zum Druck nach Schäffer 649. Metternichgrün nach Alfraise 649. e) *Anilingelb.* Safransurrogat nach Mittenzwey 650. f) *Anilinschwarz* und *Anilingrau.* Entdecker desselben nach Lauth 650. Derivate des Mauveins nach Hofmann, de Laire u. Girard 650. Anilinschwarz nach Coupier 651. Anilingrau nach Bloch 651. g) *Naphtalin* und *Naphtalinfarben.* Constitution des Naphtalins nach Berthelot 651. Naphtalinderivate nach Hofmann, de Laire u. Girard 652. Naphtalinroth nach Clavel 652. Martiusgelb nach Quesneville und Alfraise 653. Naphtalin gegen Insecten nach Pelouze 652. h) *Carbolsäure* und *Farbstoffe daraus.* Darstellung der Carbolsäure nach Ott 653. Rosolsäure oder Aurin nach Adriani 657. Corallin nach Quesneville 659. Carbonsäurefarbstoffe nach Hofmann, de Laire und Girard 660. Explosives Phenylbraun 660. Pikrinsäure nach Désignolles und Casthelz 661. Isopurpursäure Salze nach Zulkowsky 661. Verwendung des Holztheers in der Färberei nach Lefort 665. i) *Patentstreitigkeiten in Bezug auf Anilinfarben.* Process Simpson 666. Process der Fuchsine 666.
- b) *Färberei und Zeugdruck.* Anwendung des Glaubersalzes in der Färberei nach Saloschin 666. Unterscheidung von Indig, Anilinblau und Berlinerblau nach Nicklès 671. Krappextract zum directen Aufdrucken echter Krappfarben nach Spirk 671. Anilinschwarz für den Zeugdruck nach Spirk 673. Färben mit Anilinschwarz nach Persoz 676. Drucken mit Anilinschwarz nach Paraf-Javal 676. nach Thomas 677. nach Paraf 677. Allgemeines über Färberei und Zeugdruck nach Persoz,

- Bolley, v. Hein und Weiss 678. Türkischrothfärberei nach Bulard 678.
 • Perugummi als Verdickungsmittel nach W. Liecke 678.
 c) *Tinte*. Unzerstörbare Tinte nach C. Puscher 678. Unterscheidung von Gallustinte und anderer Tinte nach Nicklès 679.
 d) *Bleicherei*. Bleichverfahren in Sohlängen 679. Bleichverfahren für Baumwollgewebe nach Spirk 683. Apparat zum Laugen im Vacuum nach Berjot 683. Bleichprocesse Frankreichs nach Bontard 683.
Literatur: Die Farbstoffe von Schützenberger (übertragen von H. Schröder) 684. Farbenchemie und Färberei von P. Bolley 684. On Aniline von Reimann 684. Pariser Ausstellungsberichte 684. Rapports du Jury international 684. Dictionnaire de chimie von Ad. Wurtz 684. Beobachtungen auf dem Gebiete der Industrie von Fürsteder 684.
 Papierfabrikation 685. Holländer nach Miller und Herbert 685. Holländerwalzen nach Crampton 689. Bleichen von Holzseug nach Orioli 691. Comprimierte Luft zum Umrühren nach Debié und Granger 691. Pearl hardening nach Lunge 691. Festigkeit des Papiers nach Schultz 691. Perlmutter- oder Eispapier nach Puscher 694. Allgemeines über Papierfabrikation 696.

VII. Gruppe.

Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Gutta-percha, Holzconservation.

- Gerberei 697. Gerbsäurebestimmungen nach Braun 697. nach Salzer 697. nach Rothe 697. nach Gintl 698. Lohkuchenform- und Entwässerungsmaschine nach Reck und Joachim 699. Allgemeines über Lederfabrikation 699. Lederfärberei mit Theerfarben nach Sues 699.
Literatur: Fabrikation des lohlgaren Leders nach Günther 702. Beobachtungen auf dem Gebiete der Industrie nach Fürsteder 702. Tapeten- und Buntpapier-Industrie von Exner 702.
 Kitt nach Hirzel 702. Steinkitt aus Infusorienerde nach R. Böttger 702.
 Firniss und Aehnliches 703. Oelanstrich auf Zink nach R. Böttger 704. Zubereitung von Oelfarben nach Hugoulin 704. Schwarzer Firniss nach Langlois 704. Harze nach Wessely und Wiessner 705. Bernsteinengewinnung im Kurischen Haff 705. Vulkanöl nach Hallwachs 705. nach Ott 705. Consistentes Maschinenöl nach Gravius 705.
 Kautschuk und Gutta-percha 705. Ausstellungsberichte darüber 706. Vulkanisiren von Kautschuk nach Humphrey 706. Kautschukschwämme nach Cow, Hill u. Comp. 706.
 Holzconservation 706. nach Müller 706. nach de Lapparent 707. nach Rütgers 709. nach M. Rösler 715. nach Beer 716. Färben von Holz nach Stubenrauch 717.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung*.

- Talg und fette Säuren 718. Schmelzpunkt der Fette nach Wimmel 718. Wasserverseifung der Fette nach Droux 719. nach Perutz 720. Stea-

rinerie auf der Pariser Ausstellung 724. Hygienische Verhältnisse der Stearinfabriken nach Danckwerth 724.

Petroleum 725. nach Lefèbvre 725. nach Silliman 726. nach Ott 726. Vorkommen und statistische Verhältnisse 728. Entzündbarkeit des Petroleums nach Allen 729. nach Peltzer 732. Aufbewahren von Petroleum nach Bizard und Labarre 733. Hygienische Verhältnisse des Petroleums nach Danckwerth 733. Bestimmungen in Nordamerika, Petroleum betreffend 734.

Paraffin- und Solarölindustrie 735. Verbesserungen von B. Hübner 735. nach Falke 736. nach Krug 737. nach Riebeck 738. Erstarrungs- und Schmelzpunkt des Paraffins nach Rolle, Ramdohr und Hübner 739. Untersuchungen über Paraffin nach Tuchschmidt 740. Einwirkung des Lichtes auf Mineralöle nach Grotowsky 741. Apparat zur Destillation und fractionirten Condensation nach Warren 742. Lichtstärke von Solaröl nach R. Wagner 742. Kreosotfrage nach Marasse 743. Statistik der Mineralöl- und Paraffinindustrie nach dem Berggeist 743. nach K. Müller 743. nach Fourcade 743.

Lampen 744. Automatischer Wächter für Moderateurlampen nach Richner 744. Ligroinlampe 744. Zwillinglampe nach Merckens 744. Lampen auf der Pariser Ausstellung nach Pélilot und Stobwasser 745. Lampe für Arbeiten unter dem Wasser nach Ward 745. Elektrische Beleuchtung nach Browning 745. nach Fernet 745. nach Carré 745. Elektrische Maschine zur Beleuchtung 745. Sicherheitslampe nach Reuland 746. nach Morison 747. nach Boulanger 750. nach Heinbach 751. Submarine Lampe nach Leauté und Denoyel 752. Chathamlicht 753. Schattenseiten der Petroleumlampen nach Varrentrapp 753. Combination des Magnesialichtes mit dem Kohlenlichte nach Le Roux 753. Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas in Paris nach Moigno und Payen 754. Verwendung der Magnesia und der Zirkonerde dazu nach Caron 754.

Gasbeleuchtung 757. Hirzel's Petroleumgasapparat nach Martius 757. nach Witty 760. Wassergas nach d'Hurcourt 760. Braunkohlentheergas nach Rouvel 761. nach Liebau 763. Luftgas nach Friedleben 763. nach Müller und Methei 765. Schwefelung und Entschwefelung der Laming'schen Masse nach Henning 767. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxyd nach Deicke 771. nach Buhe 771. nach Cox 771. Wiederbelebung der Laming'schen Masse nach Schneider 772. Gewinnung des Schwefels daraus nach M. Schaffner 772. nach Ilgen 772. Gasuhren nach Schilling, Elster und Mohr 772. Trockne Gasuhren auf der Pariser Ausstellung 779. Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes im Gase nach Wähler 779. Schwefelbestimmung nach Valentin 780. nach Ellisen 780. Ammoniakgehalt des Gases nach Gunning 780. Gasregulator nach Liebau 780. nach Smith 782. nach Siebert 783. Gassparbrenner nach Hess 783. nach Smith 785. Apparat zum Anzünden und Auslöschen nach Thurgar 785.

b) Brennmaterialien und Feuerung.

Holz und Torf 787. Dromart's Verfahren der Holzverkohlung nach Hailer 787. nach Gillot 787. Rothholz nach R. Fresenius 787. Maschine zum Pressen des Torfes nach Lachermayer und Figge 795. Werthbestimmung von Torfgründen nach Vogel 795. Presstorf nach Goppelsröder 795.

Petroleum als Heizmaterial nach Hess 795. zur Kesselfeuerung 796. Versuche von H. Deville, Audouin u. A. 796. Kochapparate mit Petroleum nach Meidinger 796.

Fossile Kohlen 796. nach Mène 796. nach Heinrichs 796. Schottische Kohlen nach Joffre 797. Veränderung der Steinkohle beim Erhitzen nach Richters 797. Herstellung von Briquetten nach Kayser 800. nach Couillard 804. nach Gazagne und Uralis 804.

Literatur: Deutsche Steinkohle nach A. Gurlt 804.

Oefen und Feuerungen 805. Heizversuche mit englischen Steinkohlen nach Nicoll und Lynn 805. Probiren der Mineralkohlen nach Lyman 805. Feuerungsanlagen nach Grateau 805. nach Pisko 805. Schnell-erwärmungsapparat nach Stange und Spakowsky 805. Rauchverzehrender Apparat nach C. Schinz 805. Umwandlung von Rauchgasen in brennbare Gase nach Lebedeff 805. Einfluss der Luftmenge auf den Heizeffect von Steinkohlen nach Prüssmann 806. Luftzugsregulator für Steinkohlenfeuerungen nach Warth 807. Schornsteinaufsätze nach Noeggerath 809. Regulirung der Ofenhitze nach Meidinger 812. Rauchverbrennende Feuerung nach Zeh 815. Regulirkaminofen nach Seidel 816. Anwendung des Dampfes zur Rauchverbrennung nach Sadler 817. Trockenheit der Luft in Centralluftheizungsapparaten nach Bolley 817. Zimmerheizung nach Voit 818. Benutzung der Sonnenwärme zu Heizungszwecken nach Ericson 819.

Zündrequisiten 820. Verwendbarkeit des Natriums nach H. Fleck 820. Stand der Zündrequisitenindustrie nach Pélégot 826. Wasserdichtmachen von Zündhölzchen 826. Phosphorfreie Zündmasse nach Herrmann 826. Thallium-Zündhölzchen nach R. Böttger 826.

Literatur: Feuerzeugfabrikation von H. Wagner 826.

Nachtrag. Schwefelgewinnung aus Sodarückständen nach L. Mond 827.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Magnesium ¹⁾.

Die Pariser Ausstellung im Jahre 1867, deren Ergebnisse erst jetzt in ihrem ganzen Umfange übersehen werden können, hat die grossen Erwartungen, die man von einigen in dem verflossenen Jahrzehnd in die Technik eingeführten Metallen, insbesondere von dem Aluminium hegte, auf ein bescheidenes Maass zurückgeführt. Das über der officiellen internationalen Jury stehende Superarbitrium, die öffentliche Meinung, hat sich mit Einmüthigkeit der Ansicht hingegeben, dass eine technologische Bedeutung das Aluminium erst dann nur erlangen kann, wenn es gelungen sein wird, es hüttenmännisch aus Thon „auf der Aluminiumhütte“ auszuschmelzen und dadurch das interessante Metall in den Kreis der gemeinen Industriemetalle einzuführen.

Nicht viel besser als dem Aluminium ist es dem stammverwandten Magnesium ergangen. Noch immer ist sein Preis 400—500 Francs pro Kilogramm ²⁾, und noch immer warten die beiden Magnesiumfabriken in Manchester und in Boston auf einen Abzugskanal ihrer Vorräthe in die Technik. Leider sind die Aussichten dazu seit vorigem Jahre um so mehr geschwunden, als die einzige Verwendung des Magnesiums, die namhaftere Mengen dieses Metalles in Anspruch nahm, die zu Beleuchtungszwecken, durch Caron's schöne Arbeiten über die Möglichkeit des Ersatzes des Magnesiums durch Magnesiastifte in der Beleuchtung für die Zukunft sehr in Frage gestellt ist.

In der unter Mr. Mellor's Leitung stehenden *Magnesium Metal Company* in Manchester, die im Jahre 1868 gegen 20 Arbeiter be-

1) Jahresbericht 1863 p. 6; 1864 p. 20; 1865 p. 1; 1866 p. 1; 1867 p. 1.

2) Vergl. R. Wagner, *Technolog. Studien in Paris im Jahre 1867*; Leipzig 1868 p. 55.

schäftigte, wird das Magnesium auf folgende Weise ¹⁾ dargestellt: Man mischt 1 Th. Natrium mit 5 Th. Chlormagnesium. Das Gemenge wird in einem bedeckten Tiegel zum Rothglühen erhitzt und dann zum

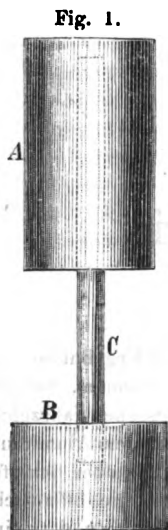


Fig. 1.

Erkalten sich selbst überlassen. Der Tiegelinhalt umschliesst beim Zerschlagen das rohe Magnesium in Form von Eiern, Nüssen und größeren und kleineren Körnern; dasselbe wird in einen Tiegel A (Fig. 1) gefüllt, durch dessen Boden ein bis etwa 1 Zoll unterhalb seiner Mündung hinauf reichendes Rohr C geht, welches bis in die unter den Roststäben befindliche, dicht verschlossene eiserne Vorlage B hinab reicht; dann wird der Tiegel erhitzt. Das Magnesium destillirt, ähnlich wie Zink, in flüssigem Zustande in die Vorlage B hinab, in welcher es nach Beendigung des Processes ein Haufwerk von Tropfen bildet. Das auf diese Weise gereinigte Metall wird nun noch einmal umgeschmolzen und dann zu Zainen oder zu jeder beliebigen anderen Form gegossen; es lässt sich jedoch weit leichter zu dünnen Platten auswalzen, als vergiessen. (Mit welcher Kopfflosigkeit mitunter in der technischen Literatur redigirt wird, dafür spricht die Thatsache, dass die im Jahre 1865 von E. Reichardt in Jena ²⁾ herrührende, sehr beachtenswerthe Methode der Magnesiumdarstellung, deren Beschreibung viele technische Journale ³⁾ gebracht, im Jahre 1868 abermals die übliche technische Rundreise machen musste ⁴⁾). Im Auslande wurde Reichardt's Methode durch den Jahresbericht bekannt ⁵⁾).

1) *Scientif. American* 1868 p. 315; *Dingl. Journ.* CLXXXVI p. 307; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 315.

2) *Jahresbericht* 1865 p. 2.

3) *Dingl. Journ.* CLXXVI p. 141; *Polyt. Centralbl.* 1865 p. 793 etc.

4) *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 74; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 694 etc. etc.

5) Vergl. *Chemical News* 1868 No. 437 p. 191; *Bullet. de la société chim.* 1868 X p. 64; *Moniteur scientif.* p. 706. (Der Herausgeber des *Moniteur scientif.*, Herr Quesneville, leitet die Beschreibung des Reichardt'schen Verfahrens mit folgenden absonderlichen Worten ein:

— „Vous savez que le magnésium, ce métal dont on a fait un élogé prématuré, est toujours d'une préparation difficile et onéreuse. Jusqu'à ce jour, on employait la méthode de M. Deville, et, malgré l'ingénieuse recette de l'illustre chimiste, le magnésium ne pouvait être livré qu'au prix de 400 fr. par kilogramme: c'est chose fâcheuse. Je sais qu'un ingénieur attaché au chemin de fer de l'Est continue activement ses recherches sur cette question, et qu'il touche peut-être à la solution. Entre deux départs

Natrium.

Das Natrium wird bekanntlich nicht nur in den chemischen Laboratorien sehr häufig angewendet, sondern ist auch in der letzten Zeit wegen seiner Verwendung zur fabrikmässigen Darstellung des Magnesiums ¹⁾, sowie zur Gewinnung des Aluminiums ²⁾, ferner zur Darstellung des Natriumamalgams für die Extraction des Goldes ³⁾, ein sehr gesuchter Artikel geworden. In Folge dieses hoch gestiegenen Bedarfs wird das Natrium jetzt in England in grossartigem Maassstabe dargestellt (hauptsächlich von der *Magnesium Metal Company* zu Manchester), so dass dasselbe in London zu dem Engrospreis 5 Schilling per Pfund Avoirdupois verkauft wurde. Bekanntlich zersetzt das Natrium, wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff, das Wasser ohne Hilfe von Säuren, wobei es, hierin vom Kalium abweichend, das entwickelte Wasserstoffgas nicht zur freiwilligen Entzündung bringt, welche nur dann eintritt, wenn so wenig Wasser vorhanden ist, dass das Natrium auf demselben nicht schwimmen kann, oder wenn das Wasser mit Gummi verdickt ist, dass das Natriumstückchen auf ihm sich frei zu bewegen nicht im Stande ist. Bei diesem Verbrennungsprocesse vibriren die Metallpartikelchen so rasch und doch so lange, dass sie ein reines, monochromatisches gelbes Licht ausstrahlen.

Im August 1867 kam das erste chemisch-reine, durch die Einwirkung von Wasser auf Natrium direct dargestellte Aetznatron ⁴⁾ in den Handel. Dieses Präparat ist für den analytischen Chemiker von hohem Werthe, da es nothwendigerweise frei ist von Kieselsäure, Kalk und fremden Salzen, mit denen das bisher für Analysen benutzte Natronhydrat gewöhnlich mehr oder weniger stark verunreinigt ist. Das reine Aetznatron wird auf nachstehende Weise dargestellt: In ein tiefes, un-

de locomotives, je l'ai trouvé au milieu d'un attirail de cornues desquelles il retirait le métal avec une étonnante facilité. Il est à souhaiter que la science soit édifiée sur ces études, si toutefois les propriétés brillantes du magnésium continuent à être appréciées par nos lampistes et nos propagateurs de lumières. Pendant que les savants français se tuent à faire du magnésium, un sujet de M. de Bismarck, qui veut absolument nous brûler la politesse, publie une méthode nouvelle de préparation de ce métal. M. Reichardt a eu l'idée d'employer un minéral que l'on rencontre abondamment dans les salines de Stassfurt." —

1) Jahresbericht 1863 p. 13.

2) Jahresbericht 1855 p. 5; 1857 p. 7.

3) Jahresbericht 1865 p. 132; 1866 p. 96; 1867 p. 95 u. 128.

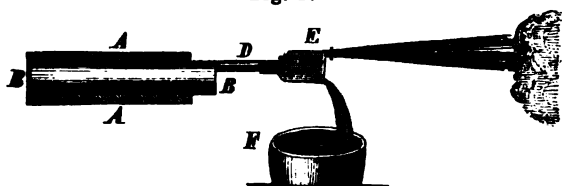
4) Jahresbericht 1867 p. 6.

gefähr 18—20 Liter Wasser fassendes, halbkugelförmiges Silbergefäß wird ein Tropfen destillirtes Wasser gebracht; dann wird ein Block von reinem Natrium zu quadratischen Stücken von etwa anderthalb Zoll zerschnitten und eines von denselben auf den Wassertropfen gelegt. Nun wird das Gefäß, welches mit einem Strom von kaltem Wasser in Berührung stehen muss, mit der Hand so gedreht und geschüttelt, dass es dem zerfließenden Natrium eine möglichst grosse kalte Oberfläche darbietet und jede Explosion auf diese Weise verhindert wird. Zu dem jetzt in eine milchige Flüssigkeit verwandelten Metallstücke werden unter fortwährendem Bewegen der Silberschale neue Stücke von Natrium und neue Wassertropfen hinzugesetzt, bis in dieser Weise mehrere Pfunde des Metalles verbraucht sind, worauf ein dicker, von nur wenigen Tropfen einer milchigen Flüssigkeit bedeckter Rückstand in dem Gefässe verbleibt. Dieser wird auf einem Gasofen zur Verjagung des überflüssigen Wassers zum Rothglühen erhitzt und das hierbei geschmolzene Natronhydrat dann in Formen gegossen.

Die explosiven Eigenschaften, welche das Natrium zeigt, sobald es unter den entsprechenden Bedingungen mit Wasser in Berührung kommt, machen dieses Metall in uneingeweihten Händen zu einer ziemlich gefährlichen Substanz; vor Feuchtigkeit und Nässe geschützt, ist es jedoch ein sehr harmloser Körper. Im Laufe des vorigen Winters stieg der Fluss Irwell um beinahe 20 Fuss über sein gewöhnliches Niveau und setzte die an der Salfonder Seite gelegenen Werke der *Magnesium Metal Company* 7 Fuss hoch unter Wasser; es waren zu dieser Zeit 3 bis 4 Ctr. Natrium vorrätig, und bald nach dem Steigen des Flusses stand das Wasser in den Magazinen 2 Fuss hoch; da indessen der Regen in Strömen herabfiel, so hielt man es nicht für gerathen, einen Versuch zur Entfernung des gedachten Natriumvorrathes zu wagen. Das Metall war in hohen, engen Krügen aufbewahrt, deren lose schliessende Deckel zur Erziehung eines luftdichten Verschlusses mit einem an ihrer Unterseite befindlichen Vorsprunge in eine kreisförmige, mit Oel angefüllte Nuth gesteckt waren. Als das Wasser nicht fiel und die Lage gefährlicher zu werden begann, erbot sich einer der Arbeiter, auf dem Dache des Vorrathsschuppens das Steigen des Wassers zu überwachen; hier lag er im Regenwetter vier volle Stunden lang. Zollweise stieg das Wasser, und als es nur noch einen halben Fuss unter der Mündung der Krüge stand, rief der Wächter die übrige Mannschaft herbei. Nun wurde das Dach abgedeckt, die Leute liessen sich in das ihnen bis fast an die Achselhöhe reichende Wasser hinab und schütteten das Natrium Block für Block in andere Gefässe, welche sie zwischen die Dachsparren stellten. Zufällig fiel ein kleiner Natriumzain in das Wasser; glücklicherweise aber rauchte und zischte das Metall nur und löste sich auf, ohne zu explodiren.

In der Natriumfabrik der *Magnesium Metal Company*¹⁾ verwendet man grosse Aufmerksamkeit auf die Construction guter Oefen, sowie auf wirksame Maassregeln zum Schutze der zur Reduction des Metalles dienenden schmiedeeisernen Retorten vor der zerstörenden Einwirkung einer sieben- bis achtstündigen Weissglühhitze. Diese Retorten werden mit Mänteln aus Graphit umgeben, welche beständig im Ofen bleiben, bis sie abgenutzt sind. Die Graphitröhren münden an den Seiten des Ofens, so dass die Retorten leicht ausgewechselt werden können. Die Retorten bestehen, wie schon bemerkt wurde, aus Schmiedeeisen, da Gusseisen die zur Reduction des Natriums erforderliche sehr hohe Temperatur nicht aushalten würde; sie bilden Röhren von 3 Fuss 6 Zoll Länge und 5 Zoll Durchmesser. An beiden Enden werden diese mit schmiedeeisernen Stopfen verschlossen, welche mit feuerfestem Thon gedichtet werden. Der eine dieser Stopfen nimmt das Rohr auf, welches die Retorte mit dem Condensator oder der Vorlage verbindet. Jede Retorte fasst etwa 30 Pfd. von dem aus Steinkohle, Koke, Kreide und kohlensaurem Natron bestehenden Gemenge, welches das Natrium liefert. Zuerst wird das kohlensaure Natron bei hoher Temperatur scharf ausgetrocknet; dann werden alle vier Substanzen, jede für sich, zum feinsten Pulver gemahlen, hierauf zusammen gemengt und nochmals mit einander gemahlen, indem der Erfolg der Operation hauptsächlich von einer recht innigen Mischung der Rohsubstanzen bedingt wird. Beim Erhitzen giebt das Gemenge Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas ab, welche aus der Retorte strömen und als Vorbote des Erscheinens der Natriumdämpfe gute Dienste leisten.

Fig. 2.



In Fig 2 bezeichnet *AA* den mitten im Feuer liegenden Graphitmantel; *BB* ist die auf angegebene Weise an beiden Enden verschlossene schmiedeeiserne Retorte, *D* das Gas- und Dampfableitungsrohr, *E* die Vorlage oder der Condensator. Dieser letztere besitzt

1) *Scientific American* 1868 August p. 100; *Chemic. News* 1867 Nr. 386 p. 216; Nr. 393 p. 306; *Dingl. Journ.* CLXXXVI p. 307; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 315.

eine der eines Buches ähnliche breite und flache Gestalt und hat, bei 9 Zoll Länge, 5 Zoll Breite und 1 Zoll Dicke. An dem vom Ofen abgewendeten Ende ist die Vorlage mit zwei über einander angebrachten, schlitzförmigen, 1 Zoll hohen und $\frac{3}{8}$ Zoll breiten, also die volle lichte Weite des Gefässes einnehmenden Oeffnungen versehen. Der Hals der Retorte und derjenige der Vorlage sind genau abgedreht, so dass sie mit den Ableitungsröhren ohne Lutirung luftdicht zusammenpassen. Ist der Apparat im Gange, so schiesst ein mehrere Fuss langer Strom brennenden Gases aus dem oberen Schlitze der Vorlage hervor; der Natriumdampf hingegen condensirt sich zum Theil schon, sobald er die Retorte verlässt, und das Metall fliesst im geschmolzenen Zustande aus dem unteren Schlitze der Vorlage heraus und fällt tropfenweise in das Gefäss *F*, welches mit einem sauerstofffreien Oele gefüllt ist; dieses Oel muss einen hohen Entzündungspunkt haben, so dass die Gefahr einer Entzündung desselben während der Destillation möglichst verringert wird. Schliesslich wird das übergegangene Natrium unter Oel über einem gelinden Feuer zusammen geschmolzen und zu rechteckigen Blöcken oder anderen Formen vergossen, worauf es fertige Handelswaare ist. Die ganze Operation beansprucht 6—8 Stunden, und während dieser ganzen Zeit haben die Röhren, wie bereits angedeutet wurde, eine intensive Weissglühhitze zu ertragen. Die meisten Oefen der erwähnten Gesellschaft enthalten vier Röhrenretorten; in einem derselben jedoch, einem Flammofen, liegen acht dergleichen. Jeder mit vier Retorten versehene Ofen wird durch einen Mann und drei Jungen bedient; letztere haben hauptsächlich dafür zu sorgen, dass die Condensatoren oder Vorlagen sich nicht verstopfen, indem sie dieselben mittels rothglühender, durch die Schlitze eingeführter Eisenstäbe reinigen; aber dessen ungeachtet müssen die Vorlagen fortwährend ausgewechselt werden, indem manche kaum 20 Minuten aushalten, ohne verstopft zu werden. Ist dieser Fall eingetreten, so wird der betreffende Condensator vom Apparate weggenommen und in Wasser gebracht. Hierauf wird er auseinander genommen und gereinigt. Die Werke der genannten Gesellschaft können 4 bis 5 Centner Natrium pro Woche liefern. —

J. Anderson¹⁾ will das Natrium durch Erhitzen von Natronaluminaten oder Natronsilicaten mit Kohle und Behandeln des glühenden Gemisches mit Kohlenoxyd darstellen.

Ueber die Anwendbarkeit des Natriums bei der Herstellung der Zündrequisiten und zu Zündmassen zu Sprengarbeiten (über und unter dem Wasser) hat H. Fleck²⁾ (in Dresden)

1) J. Anderson, Monit. scientif. 1868 p. 771.

2) H. Fleck, Dingl. Journ. CXG p. 360.

eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, über welche wir unter „Zündrequisiten“ referiren werden.

Aluminium.

Das Interesse für das Aluminium ist im Erlöschen begriffen¹⁾. Weder von Seite der Techniker noch von der der Chemiker sind neue Anstrengungen gemacht worden, sei es vortheilhaftere Darstellungsmethoden dieses Metalles ausfindig zu machen oder neue Verwendungen für dasselbe aufzusuchen²⁾. Nur über das Löthen der Aluminiumbronze findet sich eine kurze Mittheilung. Die im Handel vorkommende Aluminiumbronze hat den Nachtheil, dass sie sich nicht mit Zinnloth löthen lässt, wodurch ihre Anwendbarkeit bedeutend beschränkt wird. Diesen Uebelstand umgeht nun Chalet³⁾ (in Paris) dadurch, dass er eine Plattirung aus 10 Th. Aluminiumbronze und 1 Th. Kupfer herstellt. Das Ganze wird heiss gepresst und wie gewöhnlich zu Platten ausgewalzt, deren aus Aluminiumbronze bestehende Vorderfläche nach der Politur eine goldähnliche Farbe annimmt, während das Kupfer auf der Hinterfläche zur Aufnahme des Zinnlothes benutzt wird. Die Plattirung liesse sich auch durch einen galvanischen Kupferniederschlag auf der Rückenfläche der Platte von Aluminiumbronze ersetzen.— (Die in einigen technischen Zeitschriften des Jahres 1868⁴⁾ sich findende Angabe, dass in Paris neuerdings aufgekommene Drittelsilber (*Tiers-argent*) sei eine Legirung von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Aluminium ist eine irrthümliche! Das Drittelsilber (siehe Silber) besteht aus $\frac{2}{3}$ Nickel und $\frac{1}{3}$ Silber.)

Indium.

Ueber das von Th. Richter in Freiberg entdeckte Indium sind im Laufe des Jahres 1868 zwei Abhandlungen erschienen, nämlich

1) Vergl. Deville's äusserst mageren Bericht über das Aluminium in Paris 1867 in den *Rapports du Jury international*, Paris 1868 Tome V p. 666.

2) Deville bemühte sich jedoch in neuester Zeit, dem Aluminium eine Anwendung als Glockenmetall zu verschaffen. Eine der *Royal Institution* in London übersandte Aluminiumglocke von 55 Centimeter Durchmesser und nur 40 Pfund Gewicht zeichnete sich durch einen prächtigen Klang aus („ses accents paraissaient si doux qu'on eût dit d'une musique céleste“). Vergl. *Monit. scientif.* 1868 p. 924.

3) Chalet, *Génie industriel* 1868 Oct. p. 219.

4) *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 8.

eine von Richard Meyer¹⁾, die sich nur mit Verbindungen des Indiums beschäftigt und eine zweite von Cl. Winkler²⁾ (in Pfannestiel bei Aue in Sachsen). Wir geben aus letzterer Arbeit das, was sich auf die Reindarstellung der Metalle und seine Eigenschaften bezieht. Das Indium wurde bis jetzt gefunden als Begleiter der Zinkblende von Freiberg, worin es entdeckt wurde, im Christophit, der schwarzen Blende von Breitenbrunn in Sachsen (0,0062 Proc.) und im Flugstaub der Zinkröstöfen auf Juliushütte bei Goslar. Wahrscheinlich ist es in der Zinkblende als Schwefelmetall vorhanden; in anderer, nicht bestimmbarer Form fand Hoppe-Seyler dasselbe in mehreren Wolframerzen (0,0228 Proc.).

Um Indium im Grossen darzustellen, möchte es am gerathensten sein, Zinkblende fein zu pochen und bei dunkler Rothgluth zu rösten. Beim Auslaugen des Röstgutes geht neben schwefelsaurem Zink und wenigen anderen Metallsalzen alles Indium als Sulphat in Lösung und fällt bei Berührung mit metallischem Zink nebst Kupfer, Cadmium, Blei metallisch nieder. Zur Darstellung im Kleinen eignet sich am besten das Freiburger Zink, welches 0,0393 — 0,0524 Proc. Indium enthält. Löst man dasselbe in einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und kocht, oder lässt längere Zeit über dem ungelösten Zinke stehen, so erhält man einen ungefähr 2 Proc. des angewandten Metalls enthaltenden Rückstand von Pb, Cu, Cd, As mit 2—2,5 Proc. Indium. Denselben lässt man mit Schwefelsäure angerührt längere Zeit stehen, wobei er zu einer bröcklichen Masse erstarrt, aus der durch Erhitzen die Schwefelsäure ausgetrieben wird. Durch Auslaugen mit Wasser entfernt man das unlösliche schwefelsaure Blei, aus der Lösung fällt Schwefelammon eisenhaltiges Indium, welches in Salzsäure gelöst, durch schweflige Säure reducirt und bei Luftabschluss mit kohlensaurem Baryt behandelt wird, wobei das Indium fällt. Um das Eisen zu entfernen, kann man auch die salzsäure Lösung des Schwefelammon-Niederschlags mit der äquivalenten Menge von reinem Chlornatrium zur Trockne bringen, den Rückstand in viel kaltem Wasser lösen, und mit Schwefelwasserstoff sättigen, wobei das meiste Indium als Schwefelmetall fällt. Aus dem Filtrate erhält man durch mehrmalige gleiche Behandlung noch kleine Mengen des Metalls. Eine geringe Menge Indiumoxyd reducirt man am besten

1) Richard Meyer, Zeitschrift für Chemie 1868 IV p. 150; Bullet. de la société chim. 1868 X p. 18. (Meyer hat ferner eine Monographie über das Indium veröffentlicht.)

2) Cl. Winkler, Journ. f. pract. Chemie CII p. 273; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 207; Monit. scientif. 1868 p. 452; Chemical News 1868 No. 449 p. 19; Chem. Centralbl. 1868 p. 561.

durch Wasserstoff bei schwacher Glühhitze. Die entstehenden Metallkügelchen werden unter einer Decke von Cyankalium zusammengesmolzen. Der Wasserstoff führt Indiumdämpfe mit, die die Flamme blau färben. Grössere Mengen Indiumoxyd schmilzt man mit Natrium unter Chlornatrium, zerschlägt das entstandene NaIn , laugt mit Wasser aus, wäscht mit Alkohol und Aether nach und schmilzt den Rückstand zusammen. Ein Rest von Natrium wird durch Eintragen kleiner Stücke in geschmolzene Soda entfernt, wobei sich ein vollkommen dehnbarer Regulus bildet.

Von den *Eigenschaften des Indiums* sollen nur die hier Platz finden, welche von den Entdeckern noch nicht angegeben sind. Das Indium ist bis jetzt nur als dichtes, nicht krystallinisches Metall bekannt. Sein Aequivalent fand Verf. im Mittel von fünf Bestimmungen zu 37,813, während die Entdecker dafür die Zahlen 37,07 und 31,19 angeben. Sein specifisches Gewicht liegt zwischen 7,420 und 7,422; durch Hämmern, Walzen u. s. w. wird dasselbe nicht verändert. Es schmilzt bei 176° , verflüchtigt sich aber bei viel höherer Temperatur. Letzteres ist der Grund für die Beobachtung, dass der bei Destillation des indiumhaltigen Zinks zuerst übergehende Theil, der Zinkstaub, nur sehr wenig Indium enthält. Durch Zink und Cadmium wird das Indium aus seinen Lösungen niedergeschlagen, durch feuchte, Kohlensäure haltige Luft schwerer oxydirt als jene beiden Metalle. Gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das Cadmium; mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure entwickelt es langsam Wasserstoff, in concentrirter Salzsäure löst es sich unter starker Gasentwicklung schnell, ebenso in concentrirter Schwefelsäure. Kalte Salpetersäure löst es langsam, heisse schnell unter Bildung von Stickoxyd; concentrirte Kalilauge greift es auch in der Hitze nicht an. Die Indiumsalze sind meist löslich in Wasser und von unangenehmem metallischem Geschmack. In ihren Lösungen bringen hervor: Ammoniak, kohlensaures und saures kohlensaures Natron, kohlensaurer Baryt, Schwefelammon, Ferrocyankalium weisse im Ueberschusse unlösliche Niederschläge, Kali und Natron weisse im Ueberschusse lösliche, kohlensaures Ammon einen weissen im Ueberschusse in der Kälte löslichen, phosphorsaures Natron einen weissen in Kali löslichen, die Lösung trübt sich beim Stehen; Schwefelwasserstoff fällt aus neutraler und essigsaurer Lösung gelbes, aus alkalischer Lösung weisses Schwefelindium, Kalimonochromat giebt einen gelben, Kalibichromat, Ferridcyankalium, Galläpfeltinctur geben keinen Niederschlag. —

Thallium.

Carstanjen¹⁾ hat eine umfassende Arbeit veröffentlicht über das Thallium und seine Verbindungen. Indem wir bezüglich desselben auf die Abhandlung verweisen, führen wir nur an, dass der Verf. sein Thallium aus dem Flugstaub der Schwefelkiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik darstellte. In dieser Fabrik kommen Kiese zur Verarbeitung, die aus dem reichhaltigen Schwefelkieslager beim Dorfe Meggen²⁾ im Siegerlande herrühren. Eine kleine Probe des Flugstaubes ergab bei der Analyse einen Gehalt von 3,5 Proc. Thallium. — Auch Gunning³⁾ hat eine Arbeit über Thallium publicirt.

Eisen.

A. Roheisenerzeugung.

I. Eisenerze, Probiren derselben, Roheisen- und Schlackenanalysen.

Boussingault⁴⁾ beschrieb ein Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Roheisen (ferner im Stahl und Stabeisen)⁵⁾ und führte zugleich eine Analyse eines chromhaltigen Roheisens aus. Von dem Ingenieur Brèche zu Medellin in Antioquia (Südamerika) erhielt der Verf. eine Probe von Roheisen, welches in einem Holzkohlenbohofen aus oxydulischen Erzen erblasen war. Es ist ein weisses, kleinblättriges Roheisen vom spec. Gewichte 7,45 und wird zum Gusse von Stempeln zum Pochen des in den Syeniten und Grünsteinporphyren der Provinz Antioquia so häufig vorkommenden goldführenden Quarzes angewendet, zu welchem Zwecke es in Folge seiner bedeutenden Härte, welche derjenigen der stark manganhaltigen Roheisensorten gleichkommt, vorzüglich geeignet ist. Dieser bedeutende Härtegrad wurde einem Gehalte an Nickel zugeschrieben und beim Auflösen des Roheisens von Medellin erhält man auch wirklich eine schön grün gefärbte Lösung; der Verf. erkannte jedoch sofort, dass diese Färbung nicht von Nickel, sondern von Chrom herrührt. Die

1) Carstanjen, Journ. f. pract. Chemie CII p. 65 u. 129.

2) Jahresbericht 1865 p. 221.

3) Gunning, Chemical News 1868 No. 433 p. 138.

4) Boussingault, Compt. rend. LXVI p. 873; Monit. cientif. 1868 p. 498; Chemic. News 1868 No. 444 p. 267; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 120.

5) Jahresbericht 1863 p. 20; 1864 p. 33; 1867 p. 16.

Analyse ergab folgende Zusammensetzung des in Rede stehenden Roheisens:

Chemisch gebundener Kohlenstoff	4,40
Graphit	0,00
Silicium	0,75
Phosphor	0,07
Schwefel	Spuren
Arsen	0,00
Stickstoff	0,01
Mangan	0,84
Chrom	1,95
Vanadium	Spuren
Eisen	92,50
	<hr/>
	100,52

Der Stickstoffgehalt wurde nach einer vor mehreren Jahren von ihm beschriebenen Methode ¹⁾ bestimmt.

3 Grm. Roheisen gaben an Stickstoff	0,00036 Grm.
6 " " " " "	0,00070 "

Da die Bestimmung des Kohlenstoffs bisher mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, so wurde der Verf. veranlasst, sich mit diesem Gegenstande eingehender zu beschäftigen. Nach verschiedenen Versuchen entschied er sich für ein Verfahren, welches auf der Umwandlung des Eisens in Chlorür beruht, eine Operation, die indessen so ausgeführt werden muss, dass keine Spur eines Gases sich entwickelt, welches einen Theil des Kohlenstoffes mitreissen oder verbrennen könnte. Verf. benutzt dazu das Quecksilberchlorid. Anfangs wendete er den trockenen, später aber, und zwar mit günstigerem Erfolge, den nassen Weg an. Das pulverisirte Roheisen wird mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge Quecksilberchlorid gemengt und dieses Gemenge wird dann rasch mit soviel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entsteht, den man eine halbe Stunde lang im Achatmörser zusammenreibt ²⁾. Der Brei wird mit Wasser verdünnt, in ein Becherglas aus böhmischem Glase gegossen und eine Stunde lang bei einer Temperatur von 80 bis 100° C. digerirt; dann bringt man das Ganze auf ein Filter und wäscht es mit heissem Wasser aus. Das nun entstandene, im Luftbade vollständig ausgetrocknete Quecksilberchlorür wird in ein Platinschiffchen gebracht und in ein Glasrohr eingeschoben, durch welches man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas hindurchleitet. In diesem Gasstrome erhitzt man nun das Schiff-

1) Jahresbericht 1861 p. 72; 1863 p. 107.

2) Braucht man die Beimengung einer geringen Menge von Kieselsäure nicht zu fürchten, so kann man dieses Reiben auch in einem Glasmörser vornehmen.

chen nach und nach bis zum Rothglühen; das entstandene Quecksilberchlorür verflüchtigt sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden; wenigstens reducirt sich nur eine sehr geringe Quecksilbermenge. Man könnte die Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs auch ebenso gut in Stickstoffgas ausführen; allein es ist, abgesehen von der Schwierigkeit, einen constanten Strom dieses Gases zu unterhalten, dabei auch stets die Gegenwart von Sauerstoff zu fürchten. In dieser Hinsicht ist das Wasserstoffgas zuverlässiger, namentlich bei Anwendung einer Einrichtung, welche aus dem Laboratorium der *Ecole normale* in das *Conservatoire des arts et métiers* übergegangen ist und darin besteht, das getrocknete Wasserstoffgas durch eine Colonne von Platinschwamm treten zu lassen, bevor es in das Rohr mit dem Schiffchen gelangt. Der Platinschwamm hält das vorhandene Arsen und den im Gase etwa enthaltenen Sauerstoff vollständig zurück.

Mit der vorschreitenden Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs tritt der Kohlenstoff immer deutlicher hervor. Man lässt das Schiffchen in der Wasserstoffatmosphäre erkalten und wägt dann mit den üblichen Vorsichtsmaassregeln. Die zurückgebliebene, schön schwarz gefärbte Kohle ist sehr voluminös; sie entzündet sich und verbrennt wie Zündschwamm, wenn man das Schiffchen nur einigermaassen erhitzt. Im Allgemeinen verhält sich die aus weissem Roheisen, aus Stabeisen und Stahl erhaltene Kohle in dieser Weise, während der von grauem Roheisen herrührende Graphit nur unter Vermittelung von reinem Sauerstoff verbrennt. Die Kohle hinterlässt nach ihrem Verbrennen einen Rückstand, eine Asche. Ehe man diesen Rückstand wägt, erhitzt man ihn in einem Wasserstoffstrome zum Rothglühen.

1 Grm. weisses, grossblättriges Roheisen (Spiegelflossen) von Ria (Depart. Ost-Pyrenäen) gab Kohlenstoff	0,042 Grm.
Nach der Verbrennung hinterblieb ein krystallinischer Rückstand vom Ansehen der Kieselsäure. Das Gewicht desselben betrug nach dem Ausglühen in Wasserstoff	0,005 „
Demnach betrug die Menge des gebundenen Kohlenstoffes	0,037 Grm. ¹⁾
1 Grm. Stabeisen, aus dem Cementirofen genommen, gab Kohlenstoff	0,0090 Grm.
Der graue kieselsäurehaltige Verbrennungsrückstand wog	0,0015 „
Menge des Kohlenstoffes	0,0075 Grm.

Die aus Roheisen, aus Stahl und selbst aus den besten Sorten Stabeisen erhaltene Kohle lässt nach dem Verbrennen stets eine ge-

1) 2 Grm. desselben Roheisens gaben 0,108 Grm. Kohlenstoff.

ringe Aschenmenge zurück. Die Kieselsäure dieser Asche — sofern dieselbe von Koble herrührt, die aus Stahl- und Stabeisen erhalten worden, also aus Substanzen, in denen sich ein Schlackengehalt nicht annehmen lässt (?) — rührt von Siliciumeisen her, repräsentirt aber nicht die ganze vorhandene Menge des letzteren, indem das mit dem Eisen verbundene Silicium, obschon es zunächst durch das Quecksilberchlorid in Chlorsilicium umgewandelt worden war, durch Einwirkung des Wassers zu Kieselsäure oxydirt wird, von welcher der lösliche Antheil mit dem Waschwasser weggeführt wird, der unlösliche Antheil bei dem Quecksilberchlorür zurückbleibt. Dieser unlösliche Antheil von Kieselsäure ist es nun, welchen man im Verbrennungsrückstande der bei der Analyse erhaltenen Koble findet. Zu dieser Erklärung führte mich das Resultat des folgenden Versuches. Caron stellte eine durch directe Vereinigung des Metalles mit dem Metalloid bereitete Siliciumeisen zu meiner Verfügung. Die in des Vf.'s Laboratorium ausgeführte Analyse dieser silberweissen, sehr harten Verbindung ergab folgende Zusammensetzung:

Eisen	90,66
Silicium	9,34
Koble	Spuren
	<hr/>
	100,00.

1 Grm. dieses feingepulverten Siliciumeisens wurde mit 15 Grm. Quecksilberchlorid zusammengerieben.

Das auf die oben angegebene Weise vom entstandenen Eisenchlorür getrennte Quecksilberchlorür hinterliess beim Glühen in Wasserstoffgas im Platinschiffchen ein graues Pulver; die Menge desselben betrug . . . 0,144 Grm.

Nach der Verbrennung der Koble und der Reduktion des Rückstandes in Wasserstoff blieb sehr fein zertheilte, schneeweisse Kieselsäure zurück; die Menge derselben betrug . . . 0,141 „

Demnach betrug die Menge des verbrannten Kohlenstoffes . . . 0,003 Grm.

Dieser Kohlenstoff gehörte offenbar dem Eisen an. Die Kieselsäure rührte vom Silicium her; jedoch hätte man, der Zusammensetzung des Siliciumeisens entsprechend, 0,20 Grm. von derselben erhalten müssen; folglich waren 0,06 Grm. im Aussüßwasser gelöst worden ¹⁾. Diese Thatsache steht keineswegs vereinzelt da; denn in

1) Während das mit Eisen verbundene Silicium in der Kälte durch das Chlor des Quecksilberchlorids angegriffen wird, verhält es sich mit krySTALLISIRTEM Silicium anders. Reibt man letzteres mit Quecksilberchlorid unter Zusatz von Wasser zu einem flüssigen Brei zusammen, so lässt sich eine Reaktion nicht wahrnehmen; damit solches Silicium angegriffen wird, ist die Anwendung einer höheren Temperatur erforderlich. 0,5 Grm. krySTALLISIRTES Silicium wurden mit Quecksilberchlorid zusammengemengt

der Asche von der Verbrennung der aus phosphorhaltigem Roheisen erhaltenen Kohle findet man auch nicht den ganzen Phosphorgehalt wieder, ebenso wenig wie sich in der Asche der beim Auflösen von Wolframstahl erhaltenen Kohle die ganze dem Wolframgehalte entsprechende Menge von Wolframsäure nachweisen lässt. Die mit Quecksilberchlorid zu behandelnden metallischen Substanzen müssen in feines Pulver verwandelt werden. Bei weissem Roheisen hat dies keine Schwierigkeit; bei grauem Roheisen und bei Stahl dagegen, vorzüglich aber bei Stabeisen, muss man zur Säge, zur Feile greifen, was offenbar ein Uebelstand ist. D a m o u r hielt es für möglich, das Eisen in Chlorür zu verwandeln, ohne es vorher zu zerkleinern. Zu diesem Behufe stellte er einen kleinen, 1,06 Grm. wiegenden Stahlcylinder in eine aus Platindraht angefertigte Spirale, und hing dann dieselbe in ein Glas, welches mit Quecksilberchlorid versetztes Wasser enthielt. Das Ganze stellte er in einen Trockenschrank. Zwei Tage darauf war der Stahlcylinder verschwunden. Das entstandene Quecksilberchlorür wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, und auf dem Platinschiffchen in den Apparat gebracht.

In dem Schiffchen blieb zurück: Kohle 0,012 Grm.

Dieselbe hinterliess nach dem Verbrennen einen Rückstand von Kieselsäure 0,003 „

Folglich betrug die Menge des Kohlenstoffes 0,009 Grm.

Jedenfalls braucht man die mechanische Zertheilung des Eisens nicht zu weit zu treiben, wie die nachstehende Beobachtung zeigt. Artilleriecommandant Caron übersendete dem Verf. weichen Stahl von einem Gewehrlaufe, um den Kohlenstoffgehalt desselben zu bestimmen. Der Stahl wurde auf der Drehbank in Späne verwandelt; 1 Grm. derselben wurde im Achatmörser mit 15 Grm. Quecksilberchlorid und der nöthigen Menge Wasser zusammengerieben; schon nach Verlauf einer halben Stunde war das Metall vollständig in Chlorür verwandelt.

Das Quecksilberchlorür hinterliess, im Wasserstoffapparate der Verflüchtigung unterworfen: Kohle 0,0055 Grm.

und diese hinterliess nach der Verbrennung: Kieselsäure 0,0010 „

Demnach betrug der Kohlenstoffgehalt des untersuchten Stahles 0,0045 Grm.

Dies ist, wie man sieht, eine sehr kohlenstoffarme Stahlsorte, welche von manchem Stabeisen kaum verschieden ist. In dieser Weise

und in einem Platinschiffchen in ein zum Rothglühen erhitztes Glasrohr gebracht; dann wurde dampfförmiges Quecksilberchlorid in das Rohr geleitet. Nach einiger Zeit hatte sich alles Silicium in Form von Chlorsilicium verflüchtigt und im Schiffchen war nur eine Spur von Kieselsäure zurückgeblieben. Das zu diesem Versuche verwendete krystallisirte Silicium war sehr rein.

hat der Verf. mehrmals in schwedischem Stabeisen erster Qualität zwei Tausendstel Kohlenstoff gefunden. Das Verfahren, dessen Princip im Vorstehenden mitgeteilt ist, wird im Conservatorium seit vier Monaten zur Bestimmung des gebundenen oder eingemengten Kohlenstoffes im Stahl und Roheisen angewendet. Die in seiner ausführlichen Abhandlung über diesen Gegenstand mitgetheilten Resultate gestatten das Vorschreiten des Stahlungsprocesses in den Cementiröfen schrittweise zu verfolgen, und man ersieht daraus die successiven Veränderungen, welche der Blasenstahl sowol beim Gerben, als beim Umschmelzen im Tiegel, sowie der erhaltene Gussstahl beim Ausrecken und Härten erleidet.

V. Day¹⁾ stellt für den Phosphor- und Schwefelgehalt des englischen Roheisens folgende Reihe auf:

α) mittlerer Phosphorgehalt:

<i>Eisensorte:</i> Hämatit . . .	0,144 Proc.
Südwaless . . .	0,473 "
Süd-Staffordshire . . .	0,48 "
Yorkshire . . .	0,54 "
Schottisches . . .	0,73 "
Derbyshire . . .	0,865 "
Nord-Staffordshire . . .	1,07 "
Northamptonshire . . .	1,143 "
Cleveland . . .	1,32 "

β) mittlerer Schwefelgehalt:

<i>Eisensorte:</i> Cleveland . . .	0,035 Proc.
Nord-Staffordshire . . .	0,04 "
Derbyshire . . .	0,0447 "
Yorkshire . . .	0,052 "
Whitehaven . . .	0,056 "
Süd-Staffordshire . . .	0,0614 "
Südwaless . . .	0,098 "
Northamptonshire . . .	0,269 "
Schottisches . . .	0,283 "

Im Gichtstaube der Eisenhohöfen finden sich nach G. Leuchs²⁾ neben Verbindungen von Chlor mit Kalium, Natrium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Eisen und Mangan auch Jodverbindungen. Der Gichtrauch der Rosenberger Hütte bei Sulzbach (in der bayerischen Oberpfalz) enthielt in 1000 Th. 0,034, der Komoraner Hütte bei Herzowitz in Böhmen 0,042 und der Creuzthaler Hütte 0,146 Th. Jod. Die Zusammensetzung der löslichen Salze der Rosenberger Hütte war in 100 Th.:

1) V. Day, Practical Mechanic's Magazine 1868 p. 117 u. 238; Dingl. Journ. CXV p. 73.

2) G. Leuchs, Journ. f. prakt. Chemie p. 186; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 408.

Chlorcalcium . . .	51,41
Chlorkalium . . .	26,90
Chlorammonium . . .	17,70
Chlormagnesium . . .	1,50
Chlornatrium . . .	0,49
Jodeisen . . .	1,09
Spur Zink und Schwefelsäure.	

Das Gichtsalz lässt sich getrennt vom eigentlichen Gichtstaub sammeln und in den Handel bringen. Man würde auf Rosenberger Hütte jährlich 8952 Pfd. Salze mit 85 $\frac{1}{2}$ Pfd. Jod erhalten.

Daubrée¹⁾ giebt in dem amtl. Ausstellungsberichte von Paris 1867 eine ausführliche Uebersicht über die jetzt in der Eisenindustrie benutzten Eisenerze.

II. Schmelzvorrichtungen, Darstellung von Roheisen.

Zur Beseitigung der vielen Uebelstände, welche bei der bisherigen Einrichtung der Hohöfen das Vorhandensein eines Vorheerdes mit sich brachte, — das Reinigen und Repariren des letztern, die unregelmässige Vertheilung der Formen, das Bedürfniss kräftiger und geübter Schmelzer, der Verbrauch an Thon, Lehm und Gezähe etc., ganz besonders aber die schädlichen Stillstände nach dem Abstiche, — hat J. Lürmann²⁾ (Betriebsingenieur der Georgs-Marienhütte bei Osnabrück) auf dieser Hütte Koks-Hohöfen mit geschlossener Brust und constantem Schlackenabfluss eingerichtet. Bei den dortigen Hohöfen, die aus verhältnissmässig armen Erzen, also bei grosser Schlackenmenge, 70,000 — 100,000 Pfd. Roheisen pro Tag und Ofen liefern, beträgt die durch Vermeidung der Stillstände gewonnene Betriebszeit mindestens 20 Tage pro Jahr, oder 1,31 Stunde pro Tag. Wegen des Mangels an einem wirksamen Patentschutz hält Lürmann die von ihm getroffene Einrichtung, die auch an schon in Betrieb befindlichen Hohöfen angebracht werden kann, geheim, erklärt sich aber bereit, jedem Hüttenwerk gegen mässiges Honorar und unter der Bedingung der Geheimhaltung auf Wunsch vollständige Mittheilung über Einrichtung und Betrieb der Hohöfen mit geschlossener Brust und constantem Schlackenabfluss zukommen zu lassen. (Nach einer Angabe im Berggeist ist vor einiger Zeit ein Hohofen auf den Werken des Cöln-Müsener Vereins zu Lohe mit geschlossener Brust und constantem Schlackenabfluss abgeändert worden und soll man in Folge der erzielten Erfolge auch andere Hohöfen zu Müsen und Creuzthal in nächster

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 V p. 94.

2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 4; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 458; 1868 p. 36.

Zeit auf gleiche Weise umzuändern beabsichtigen. (Auch P. Tunner empfiehlt den Hohofen Lürmann's angelegentlich.)

Wrigthon und Crooke ¹⁾ construirten einen Hohofen-Gichtaufzug. Ein in einer freistehenden Führung auf- und niedergehendes Fördergestell hängt an einer Kette, welches über eine Scheibe geht und auf der anderen Seite einen Holzcyylinder trägt. Letzterer befindet sich in einer mit Wasser gefüllten vertikalen Röhre von 5 bis 6 Fuss Durchmesser und etwas grösserer Höhe, wie die Gestellführung. Befindet sich das Fördergestell in der höchsten, der Hohlcyylinder in der niedrigsten Stellung in der Röhre, so wird letzterer bebufs Niederbewegung des Gestelles durch ein im Boden befindliches Ventil mit comprimierter Luft gefüllt und steigt dann in der Röhre empor. Ist er oben angekommen, so lässt man die Luft heraus und Wasser dafür ein, wonach der Cylinder sinkt und das Fördergestell in die Höhe zieht. Damit der Cylinder bei seinem Auf- und Niedergange immer nur die eine Förderlast zu heben hat, ist an dessen Boden eine zweite Kette angebracht, welche über eine Scheibe am untern Ende der Wasserröhre geht, dann, dicht an dem Cylinder vorüberziehend, in der Röhre aufsteigt, oben über eine zweite Scheibe geht und mit einem Fördergestell verbunden ist, das niedergeht, wenn das erste aufsteigt.

Keil ²⁾ sucht die Winderhitzung durch Hohofenschlacken herbeizuführen. Der aus einem fächerartigen Kammer-systeme bestehende, um seine Axe rotirende Apparat wird vor der Schlackentrift des Ofens so aufgestellt, dass die Schlacke direct in die Kammern fliesst. Die oberhalb in den Apparat geleitete kalte Luft streicht zwischen den mit glühender Schlacke angefüllten Kammern hindurch und erwärmt sich. Hört der Schlackenabfluss auf oder ist er ein zäher, so lässt sich der Wind auf einfache Weise durch Hohofengase oder Cinder erhitzen. Soll der Wind eine höhere Temperatur als gewöhnlich erhalten, so werden diejenigen Kammern, welche die am meisten erkaltete Schlacke enthalten, entleert und die dazwischen befindlichen Windcanäle durch Gase erhitzt. Der Apparat erfordert geringes Anlagecapital und es lassen sich kleinere Reparaturen daran ausführen, ohne dass er ausser Betrieb zu setzen ist.

A. Kerpely ³⁾ beschrieb eine Hohofeneinrichtung für Braunkohle, Steinkohle, Torf und gedarrtes Holz, auf die wir einfach

1) Wrigthon und Crooke, Zeitschrift der deutsch-österreich. Eisen- und Stahlindustrie 1867 No. 57; Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1868 p. 259.

2) Keil, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1867 XI p. 426; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 52.

3) A. Kerpely, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 113.

verweisen. Dasselbe gilt von Kerpely's¹⁾ Hohofenbetrieb mit erhitzter Gebläseluft.

Ad. Grenier²⁾ beschreibt die Darstellung des Bessemerroheisens in England³⁾. Was a) die Erze betrifft, so verwendet man den in Cumberland und dem nördlichen Lancashire zwischen den Schichten des Kohlenkalks und des Millstonegrits vorkommenden Hämatit, welchen man in weichen (*Soft ore*) und harten (*Hart ore*) unterscheidet. Ersterer stellt zuweilen ein rothes metallisches Pulver, sehr rein von fremden Substanzen vor; er bildet hauptsächlich das Puddelerz und ist immer sehr reich. Häufiger ist das Erz kompakt, zeigt eine bläulichrothe Farbe und zahlreiche Höhlungen mit Eisenglanz, Flussspath, Quarz, Kalk- und Schwerspath angefüllt; dies ist das eigentliche Weicherz. An der Luft zerfällt der Stein und lässt sich mit dem Hammer leicht zerschlagen; diese Art von Porosität, hauptsächlich durch feine Risse hervorgebracht, begünstigt die Reduktion sehr. — Das Harterz findet sich in sehr kompakten Massen und bricht wie Feuerstein ohne Risse und Spalten. Obgleich nicht wesentlich quarzhaltiger, als Weicherze, sind Harterze doch geneigt, ein siliciumreicheres Roheisen zu geben. Weich- und Harterz unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch ihren Aggregatzustand und dieser übt einen Einfluss auf ihre metallurgische Behandlung. Der mittlere Gehalt der Hohofenchargen beträgt 56—59 Proc. Nachstehende Analysen ergeben den Durchschnittsgehalt der zu Kirkless-Hall angewandten, aus North-Lancashire stammenden Weicherze (a und b) und einiger Proben Harterze (c und d).

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure . . .	9,04	18,21	2,30	} 3,45
Thonerde . . .	1,35	2,65	—	
Kohlensaurer Kalk	2,83	1,26	0,30	—
Magnesia . . .	0,17	0,11	—	—
Eisenoxyd . . .	82,98	73,42	97,00	93,55
Mangansuperoxyd .	0,25	0,13	—	—
Manganoxyd . . .	—	—	0,35	—
Schwefel- und Phosphorsäure . . .	Spr.	Spr.	—	—
Wasser . . .	2,97	3,76	0,80	3,00

Sonstige Erze, zu Bessemerroheisen angewandt, sind noch die ausgezeichneten kalkigen braunen Hämatite von Forest of Dean (Somersetshire), in geringen Mengen zu Kirkless-Hall angewandte

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 151, 158.

2) Ad. Grenier, Revue universelle 1867 2 et 3 livr., p. 157; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 437 u. 445.

3) Vergl. die Abhandlung von Ulrich, Wiebmer u. Dressler unter „Stahl“.

Froghallerze, Hämatite mit 36 Proc. Eisen aus Staffordshire, ferner manganreiches Schwarzerz mit 30,03 Proc. Eisen aus Cumberland (24,90 Eisenoxyd, 50 Manganoxydul und 7,10 Kieselsäure). Durchschnittspreis 15 Frs.

b) *Koks*. Diese sind sehr rein im Gegensatze zu der häufigen Meinung, die englischen Koks seien stets sehr schwefelhaltig. Die ausgezeichneten Koks von Newcastle und Durham mit 0,59—1 Proc. Schwefel geben das reinste Hämatiteisen. Cumberländer Kokes mit 1,5 und mehr Schwefel wendet man nur vorsichtig an; sie sind auch weniger dicht. Der Aschengehalt steigt bei Cumberländer Kohlen auf 18 Proc. und mehr, bei den übrigen beträgt er 1,5—8,67 Proc. Die berühmten Wigankohlen geben Koks mit 1,30—1,50 Proc. Schwefel und 4—5 Proc. Asche. (Obgleich aschenreicher, sind die belgischen Kohlen nicht schwefelhaltiger, als die englischen, man fand in belgischen Kohlen im grossen Durchschnitt von verschiedenen Sorten 0,557 bis 0,760 Proc. Schwefel. Die belgischen Koks würden zur Darstellung von Bessemerroheisen wol geeignet sein; ihr geringer Schwefelgehalt ist günstig, ihr Aschengehalt lässt sich durch geeignete Aufbereitung vermindern und durch passende Verkokung eine passende Haltbarkeit derselben erzielen. c) *Zuschlagskalk*. Derselbe enthält auf verschiedenen Werken 90 — 96,5 Proc. kohlen-sauren Kalk, Spuren von Schwefel und 0,28—0,78 Proc. Phosphorsäure. d) *Flussmittel*. Als solcher bedient man sich, da das kieselige Erz durch Kalk allein keine gute Schlacke erhält, thoniger Substanzen, z. B. zu Kirkless-Hall eines thonigen Eisenerzes (*Belfart ore*), von nachstehender Zusammensetzung:

Kieselsäure	9,87
Thonerde	34,57
Kalk	0,91
Magnesia	0,62
Eisenoxyd	27,93
Eisenoxydul	5,08
Manganoxydul	Spr.
Phosphorsäure	"
Wasser	19,36
Titansäure	3,51
(Eisen)	23,50)

Man schlägt von diesem Erze 1 Proc. zu. Zu Workington verwendet man Steinmark mit 30 SiO_2 , 80 Al_2O_3 , 30 Fe_2O_3 . (In Belgien würde der Thonerdegehalt der Koksasche einen besonderen thonigen Zuschlag überflüssig machen. Die Koks von Seraing enthalten 50 SiO_2 , 25 Al_2O_3 , 15 Fe_2O_3 und 5 CaO .)

e) *Feuerfeste Materialien*. Dieselben finden sich in ausgezeichneter Qualität in England. Die bei den Hohöfen Cumberlands angewandten feuersten Newcastle Thone enthalten

	Kieseliger Thon Workington		Thoniger Cleator.
Thonerde . . .	26,60	5,46	48
Eisenoxydul . .	2,88	2,63	—
Kalk u. Magnesia	Spr.	Spr.	—
Kieselsäure . .	56,30	83,50	52
Wasser . . .	12,92	6,35	trocken.

(Belgien hat keine Ursache, England um seine Thone zu beneiden.)

Die Cumberländer Hohöfen sind von den schottischen copirt; sie besitzen weder Gestell noch Rast; der innere Raum setzt sich aus einem cylindrischen Schacht und einem weiten niedrigen Herd zusammen. Die Oefen sind verhältnissmässig klein. Für die harten Cumberländer Erze dürften solche Dimensionen nicht sehr geeignet sein. Sie müssen langsam im Ofen niedergehen und eine gut entwickelte Reduktionszone passiren. Bei den Cumberländer Oefen hat das Erz nicht Zeit, vom Kohlenoxydgas durchdrungen zu werden, es gelangt zum Theil unreducirt in die Schmelzzone, gebildetes Eisensilicat wird bei der hohen Temperatur im Gestelle reducirt und es geht viel Silicium ins Roheisen. Irrthümlich schreibt man dieses Verhalten einem ursprünglichen zu grossen Kieselsäuregehalt der Erze zu. Die heisse Gebläseluft dürfte weniger auf den Siliciumgehalt des Eisens von Einfluss sein. Hieraus geht hervor, dass sich die Hämatite nicht zur Darstellung von Bessemerroheisen eignen, wenigstens nicht in den vorhandenen Hohöfen. Die Erfordernisse des Bessemerprocesses haben die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt geleitet; seitdem man durch Analysen die Mengen von Silicium, Schwefel und Kohlenstoff erfahren hat, die zur Darstellung eines guten Roheisens erforderlich sind, hat man danach gestrebt, den Eigenthümlichkeiten des Bessemerprocesses entsprechende Eisensorten zu produciren. Man behauptet zu Cleator-Moore, dass man zur Darstellung von gutem Bessemerroheisen die bestehenden Ofendimensionen nicht verändern dürfe.

f) *Gasfang*. Ein solcher fehlt bei den Oefen zur Darstellung von Bessemerroheisen, weil er den Gang des Ofens beeinträchtigen soll. Man hat diese Frage in England weniger, als auf dem Continente studirt und ein geeigneter Gasfang würde gewiss zu Brennmaterialersparungen führen.

g) *Schlackenabfluss, Gebläse etc.* Die Schlacken fliessen in grosse Blechkästen. Von den Gebläsen ist dasjenige von Barrow nur zu berücksichtigen; die Winderhitzungsapparate variiren auf den einzelnen Hütten, sind jedoch immer mehr oder weniger Modificationen des Calder'schen Apparates. Windpressung 15—20 Centim. Quecksilber, Windtemperatur 300—350° C.

h) *Hohofengang*. Man stellt in den dazu vorgerichteten Oefen

nur Bessemerroheisen dar, gegen Ende der Campagne wol halbirtes Frischroheisen. Im Allgemeinen erfordert 1 Ton. Roheisen Nr. 1 1,40 Ton. Koks und 0,40—0,50 Ton. Kalk. Diese Zahlen weichen je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials und der Reinheit der Erze ab, wenn man kein Bessemerroheisen darstellt. Da das Bessemerroheisen stark gekohlt sein muss, so muss eine grössere Menge dichteren Brennmaterials zur Verwendung kommen. Je mehr Koks man anwendet, desto mehr Schwefel bringt man in die Beschickung und desto mehr Kalk muss man zuschlagen, um denselben wieder auszutreiben. Man schlägt deshalb 40—50 Proc. Kalk vom Roheisen zu. In Folge dessen sind die Schlacken sehr kalkig und zerfallen an der Luft zu Pulver. Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	22,46	27,86
Thonerde . . .	20,41	17,06
Kalk . . .	51,88	49,23
Magnesia . . .	1,72	2,81
Eisenoxyd . . .	1,68	1,41

Je heisser die Luft, desto mehr Silicium geht ins Roheisen, weshalb man 330° C. selten überschreitet. Man kann bis zu einem gewissen Grade die Zersetzung der Kieselsäure in den untern Ofentheilen verhindern durch einen Ueberschuss von Kalk, aber man muss andererseits verhüten, dass die mittleren Ofenpartien durch einen Ueberschuss des Kalkes sich abkühlen. Bei einer zu hohen Temperatur würden auch mehr Aluminium, Magnesium und andere Metalle in das Roheisen gehen, für den Bessemerprocess schadet dieses indess nichts, indem sie sich leicht oxydiren. Im grossen Ueberschuss vorhanden, würden sie höchstens einen grössern Abgang herbeiführen. Wenn es wahr ist, dass das Mangan das Roheisen reinigt, indem es den Schwefel in die Schlacken führt, so ist es auch ausgemacht, dass ein guter Theil dieses Metalles ins Roheisen geht und ihm ein besonders weisses Ansehen ertheilt. Cumberlander Roheisensorten enthielten bis 5 Proc. Mangan; solche von Kirkless-Hall noch mehr, bei 1,29—1,92 Proc. Silicium und 0,95—1,48 Proc. Schwefel. Je mehr Mangan ein Roheisen enthält, um so mehr Silicium hat es. Das Mangan macht auch die Schlacken leichtflüssiger und verhütet die Zersetzung der Silicate im Gestell. — Titan findet sich in wechselnden Mengen im Bessemerroheisen, gewöhnlich ist nur wenig darin, zuweilen indess mehr. Es enthielt z. B. Roheisen von Kirkless-Hall 0,87, von Cumberland 3,15 Proc. Titan. Der Einfluss dieses Metalles auf die Qualität des Roheisens ist noch wenig gekannt. Die Einen behaupten, es gäbe dem Eisen Stärke, Andere glauben, dass der erhaltene Stahl gar nichts mehr davon enthalte. Vielleicht ertheilt das Titan dem Bessemerroheisen die braunschwarze Farbe.

III. *Eigenschaften und Constitution des Roheisens.*

Ledebur¹⁾ hat eine höchst beachtenswerthe Abhandlung veröffentlicht über die Graphitausscheidung im Roheisen²⁾. Die Eigenschaften keines Metalles sind wohl von jeher mit solcher Vorliebe wissenschaftlich behandelt worden, als die des Eisens in seinem dreifachen Auftreten als Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen. Dennoch bietet noch heut zu Tage kein anderes Metall der Forschung ein so reiches Feld dar, als eben das Eisen und zwar vorzugsweise das Grundprodukt der gesammten Eisenindustrie, das Roheisen. Man unterscheidet auf dem Roheisenmarkte zwischen Holzkohleneisen und Koks-eisen; man unterscheidet zwischen Roheisen zum Verfrischen und Roheisen für die Giesserei; man unterscheidet endlich wieder bei dem Giessereiroheisen zwischen einer Reihe Abstufungen in der Farbe, welche die Güte und den Preis der Waare bedingen, ein Beweis, wie verschiedenartig die Eigenschaften dieses einen Körpers sein müssen. Wenn man die Farbe des Giesserei- oder grauen Roheisens als Maassstab für seine Güte betrachtet, die dunkleren Sorten den helleren vorzieht, so heisst das mit anderen Worten: eine Roheisensorte pflegt um so werthvoller für die Giessereien zu sein, je reicher sie an ausgeschiedenem Kohlenstoff ist. Dieser aus dem Roheisen ausgeschiedene Kohlenstoff — Graphit — bildet bekanntlich das bedingende Princip des grauen Roheisens. Die Ausscheidung desselben ist, mit der Krystallisation des Gusseisens in engster Beziehung stehend, am stärksten in denjenigen Partieen der Gussstücke, welche der langsamsten Abkühlung unterworfen sind, also den mittleren Theilen und den stärkern Querschnitten, am Rande der Gussstücke dagegen und in dünnern Querschnitten am schwächsten³⁾. Vollständig gleich bleibt sich jedoch bei sonst gleicher Abkühlung die Graphitausscheidung in dem obern wie in dem untern Theile jedes Gussstückes; eine stehend gegossene Welle von 20 Fuss Länge oder darüber hat am untern Ende den gleichen Graphitgehalt wie oben. Obschon Eisen und Graphit nach dem Erkalten chemisch vollständig getrennt sind und nur noch in dem Verhältnisse eines innigen Gemisches neben einander bestehen, so lässt sich dennoch auf mechanischem Wege eine Trennung des Graphits in dieser Gestalt vom Eisen nicht herbeiführen; aber bei dem Auflösen

1) Ledebur, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1869 p. 349 u. 363.

2) Jahresbericht 1857 p. 8; 1858 p. 35; 1859 p. 19, 23; 1860 p. 31.

3) Der Totalgehalt an Kohlenstoff ist dagegen bekanntlich am bedeutendsten in den äussern Partieen, am geringsten in der Mitte der Gussstücke.

des Roheisens in Salzsäure oder Schwefelsäure bleibt derselbe in blättrigen Schuppen zurück, welche dem hexagonalen Krystallsysteme anzugehören scheinen, von einigen Chemikern aber auch als amorpher Kohlenstoff bezeichnet werden. Die bis jetzt bekannten Analysen dieses Graphits ¹⁾ ergeben als Hauptbestandtheil Kohlenstoff mit geringen Beimengungen von Eisen, Silicium u. A. m.

So bekannt diese soeben aufgeführten Eigenschaften des Graphits auch sind, so war ihre Erwähnung doch nöthig, um ein zweites abweichendes Auftreten desselben zu charakterisiren, welches man bei einem stark garem Gange des Hohofens zu beobachten im Stande ist. Es zeigen sich alsdann Anhäufungen von Graphit in grösseren oder kleineren Tafeln mit starkem Glanze, welche sich leicht vermittelt eines scharfen Instrumentes vom Roheisen trennen lassen; die Vertheilung derselben ist nicht gleichmässig innerhalb des Gussstückes, sondern sie finden sich in Nestern oder auch Drusen um so zahlreicher, je näher nach oben, und bedecken bei sogenanntem todtgaren Eisen schaumartig die ganze Oberfläche ²⁾. In diesem letzteren Stadium des Eisens stösst dasselbe schon beim Entströmen aus der Stichöffnung des Hohofens zahlreiche Graphitblättchen aus, welche als glänzende Flitterchen die Luft erfüllen und sich an die umgebenden kältern Theile ansetzen; auch die Hohofenschlacke ist in diesem Falle häufig mit grossen glänzenden Tafeln Graphit bedeckt. Der Eisenhüttenmann nennt den Graphit in dieser Gestalt Garschaum; in der Metallurgie hat dieses abweichende Verhalten bisher wenig Erwähnung gefunden. Für die Giesserei ist der Unterschied von grösster Wichtigkeit. In Folgendem wird unter Graphit speciell der in zuerst beschriebener Weise aus dem Roheisen gleichmässig ausgeschiedene Kohlenstoff verstanden werden, während derselbe in dem zweiten Auftreten ausschliesslich mit dem Namen Garschaum bezeichnet werden soll. Der Garschaum, obwol nur aus sehr kohlenstoffreichem Eisen entstanden, ist doch keineswegs eine Folge übermässiger Graphitausscheidung; es giebt Roheisensorten — vorzugsweise aus Holzkohleneisen erblasen — mit verhältnissmässig schwachem Graphitgehalte und starker Garschaumbildung; dagegen finden sich andere Roheisensorten — und hierzu zählen vorzugsweise die bessern Marken Kokseisen — welche fast ihren ganzen Kohlenstoffgehalt graphitisch ausscheiden und kaum eine Spur von Garschaum zeigen. Während, wie erwähnt, der Graphitgehalt im Allgemeinen den Werth des Roheisens in Bezug auf Giesse-

1) Jahresbericht 1867 p. 223.

2) Diese Erscheinung ist bei offenem Herdguss weniger bemerkbar, als bei Kastenguss, weil bei ersterem der ausgeschiedene Kohlenstoff vor dem Erkalten durch den Zutritt atmosphärischer Luft grösstentheils verbrannt wird.

reizwecke bedingt, bildet der Garschaum nur einen höchst lästigen Begleiter des Roheisens. In chemischer und krystallographischer Beziehung ist ein wesentlicher Unterschied beider Körper nicht zu entdecken, derselbe beruht lediglich auf einer abweichenden Ausscheidung aus dem Roheisen. Der Garschaum scheidet sich *vor* dem Erstarren des Eisens aus als fester Körper aus flüssiger Masse; die Ausscheidung des Graphits dagegen beginnt erst mit dem Uebergange des Eisens aus dem flüssigen in den festen Zustand, wo also die Garschaumbildung aufhört und scheint erst in dunkler Rothglühhitze ihr Ende zu erreichen. Der Beweis für die erste Behauptung liegt vornehmlich in dem Umstande, dass der Garschaum, wie schon erwähnt, vorzugsweise an der Oberfläche der Gusstücke zu finden ist, ja sogar ganz selbstständig bei sehr reichlichem Vorkommen die Wände der Giesskellen oder der Rinnen, durch welche das Eisen fliesst, bedeckt. Nur im flüssigen Eisen kann er vermöge seines geringer specifischen Gewichtes, nachdem er aus seiner Lösung ausgeschieden ist, emporsteigen und sich an der Oberfläche sammeln. Die Ausscheidung findet bis zu dem Augenblicke statt, wo die Erstarrung des Eisens und die eigentliche Graphitbildung beginnt; daher finden sich Spuren von Garschaum auch in den untern Theilen der Gusstücke und bei sehr grobkörnigem Kokseisen, wo die Graphitbildung sofort mit dem Erstarren beginnt, ist der Uebergang vom Garschaum zum Graphit fast unmerklich.

Der graphitische Kohlenstoff löst sich im flüssigen Eisen wie Kochsalz im Wasser. Die Löslichkeit nimmt zu mit der gesteigerten Temperatur. Ein in bedeutend über dem Schmelzpunkt erhöhter Temperatur mit Kohle gesättigtes Eisen scheidet also um so mehr Kohle wieder aus, je mehr die Temperatur dem Schmelzpunkte des Eisens sich wieder nähert. (Durch die Aufnahme fremder Stoffe in den höhern Temperaturgraden kann eben sowol der Sättigungsgrad für Kohlenstoff als auch der Schmelzpunkt wesentlich geändert werden.) Zur Erzielung reiner Gussoberflächen bei sehr garem Eisen lässt man daher das Eisen vor dem Gusse möglichst erkalten und befördert durch Umrühren die Ausscheidung des im Ueberschusse gelösten Kohlenstoffs.

Wenn für den soeben geschilderten Vorgang die Chemie unzählige Analogien bei allen denjenigen Lösungen aufweist, deren Sättigungsvermögen mit gesteigerter Temperatur zunimmt, so steht dagegen der zweite Process, die Ausscheidung von Graphit aus erstarrtem Eisen bedeutend ärmer an verwandten Erscheinungen da. Aehnliche Vorgänge sind die Absonderungen ganz bestimmter krystallinischer Verbindungen zweier oder mehrerer Metalle aus Legirungen, wenn diese längere Zeit unterhalb ihres Schmelzpunktes erhitzt werden. Es sind grösstentheils bekannte Erscheinungen, welche den Beweis liefern, dass die Graphitausscheidung wirklich unterhalb des Schmelzpunktes vor sich geht,

wenn schon man ihrer bisher wenig zu dem Zwecke Erwähnung gethan hat, den gedachten Process damit zu beweisen.

a) Lässt man gewöhnliches graues Gusseisen nach dem Giessen allmählig erkalten, so besitzt die Bruchfläche körnig-krystallinisches Gefüge mit eingelagertem Graphit; die Struktur des Eisens ist um so grobkrySTALLINISCHER, die Menge des ausgeschiedenen Graphits um so reichlicher, je langsamer die Abkühlung stattfand. Daher sind grosse Gusstücke graphitreicher als kleine, aus demselben Eisen gegossene; die mittleren Parteen der Gusstücke grauer, grobkörniger als die zuerst erkaltenden Aussenflächen. Unterwirft man dagegen das gegossene Stück einer rapiden Abkühlung, so bleibt die Kohle gebunden, es entsteht Eisen mit strahlig weisser Bruchfläche (Hartguss oder Schaa-lenguss). Ein jedes Gusseisen, möge es noch so kohlenstoffreich sein, wird dieselbe Erscheinung zeigen, wenn nur die Abkühlung energisch und andauernd genug ist, um das Wiederausglühen zu verhindern. Die Einwirkung der langsamern oder schnellern Abkühlung auf das Gefüge des Eisens (die Härtung desselben) ist um so bedeutender, je niedriger oder je näher dem Schmelzpunkte die Temperatur des flüssigen Eisens beim Ausgiessen war. Es folgt daraus, dass das flüssige Eisen sich stets in einem dem weissen Eisen entsprechenden Zustande befinde oder mit dem weissen Eisen isomorph sei; denn fände Graphitausscheidung schon vor der Erstarrung statt, so würde dieselbe um so reichlicher gewesen sein, je tiefer die Temperatur des flüssigen Eisens vor der plötzlichen Erkaltung schon gesunken war. Ein Beispiel in Zahlen möge dieses erläutern.

Zwei gleiche Quantitäten desselben Eisens vom Gewichte G, dessen Schmelzpunkt bei 1600° liegen möge, sollen in kalte eiserne Formen von gleicher Grösse, gleichem Gewichte g und gleicher Temperatur ausgegossen werden; der erste Guss werde bei einer Temperatur von 1900° ausgeführt, bei dem zweiten Gusse lasse man das Eisen allmählig auf 1650° erkalten und giesse erst dann aus. In beiden Fällen wird die Erstarrung wenigstens an der Oberfläche fast momentan erfolgen, wenn die eiserne Form hinlänglich stark ist, um die entweichende Wärme aufzunehmen, ohne selbst zum Schmelzen zu kommen. Es ist nun klar, dass dasjenige Eisen, welches vor der plötzlichen Erstarrung allmählig um 250 Grade sich abkühlte, mehr Zeit zur Graphitausscheidung gehabt haben würde, als dasjenige Eisen, welches plötzlich von einer Temperatur von 190 Graden zum Erstarren gebracht wurde, wenn nämlich überhaupt flüssiges Eisen schon als graues Eisen existiren kann; dass also ersteres grauer sein müsse als letzteres. Der Erfolg ist aber, wie erwähnt, umgekehrt. Im zweiten Falle ist die eiserne Form selbst schon um $\frac{1900-1600}{g}$ G Grade erwärmt, wenn

die Erstarrung des Eisens eintritt, im ersteren Falle nur um 1650—1600 G Grade, die Einwirkung muss also bei der weniger

erhitzten Form um so energischer sein.

In neuerer Zeit hat man versucht, das abweichende Verhalten der Körper, insbesondere des Gusseisens und Stahles bei langsamer und schneller Abkühlung mit der Theorie der latenten Wärme in Verbindung zu bringen. Die im flüssigen Zustande des Körpers gebundene Wärme wird beim Uebergange in den festen Zustand nur dann frei, wenn die Abkühlung allmählig stattfindet, bei plötzlicher Erkaltung bleibt sie auch im festen Zustande gebunden. Temperaturmessungen bei Wiedererwärmung sowol schnell als langsam erkalteter Körper bestätigen diesen Lehrsatz. Im ersteren Falle erstarrt das Eisen krystallinisch, der Kohlenstoff amorph (nach Jullien ist der graphitische Zustand des Kohlenstoffs nichts Anderes, als der amorphe), und es scheidet sich letzterer aus seiner Lösung; im zweiten Falle dagegen behält der erstarrte Körper dieselbe Gruppierung seiner Moleküle, wie im flüssigen Zustande, es kann keine Ausscheidung stattfinden. Es ist diese Lehre eine weitere Bestätigung für die Annahme, dass die Graphitausscheidung erst vom Augenblicke des Erstarrens an beginnen könne; denn die im flüssigen Zustande gebundene Wärme kann nicht eher frei werden, bis das Erstarren eintritt.

β) Unterwirft man das durch schnelle Abkühlung mit weisser Bruchfläche erstarrte Gusseisen einer längeren Glühhitze, ohne es zum Schmelzen zu bringen, und lässt es dann langsam erkalten, so ändert sich das strahlige Gefüge in krystallinisch körniges um, das Eisen wird grau von ausgeschiedenem Graphit. Man nennt dieses Verfahren das *Tempern des Gusseisens*. Es ist der geschilderte Process genau der umgekehrte Vorgang des Härtens von Gusseisen durch schnelle Abkühlung und einer der deutlichsten Beweise dafür, dass die Graphitbildung im Gusseisen erst nach dem Erstarren vor sich geht. Der Kohlenstaub, in welchen die Gusswaaren gemeinlich beim Tempern verpackt werden, dient dabei als schlechter Wärmeleiter und hat wol nur in wenigen Fällen den Zweck, durch eine Art Cementationsprocess den Kohlenstoffgehalt des Eisens anzureichern. Jeder feuerbeständige andere schlechte Wärmeleiter könnte eben so gut dazu benutzt werden. Verf. glühte einige Stücke Gusseisen mit weisstrahliger Bruchfläche ohne Graphitausscheidung, wie sie sehr feine Gussachsen aus Holzkohlen-eisen vor dem Tempern stets zu besitzen pflegen, in einem Futter aus gebrannter Magnesia innerhalb eines Kastens aus Eisenblech ohne den geringsten Zusatz kohlehaltiger Substanz. Nach mehrstündigem Glühen und langsamer Erkaltung war das Eisen in vollständig graues weiches Gusseisen mit reichlicher Menge Graphit umgewandelt, wie es beim

Glühen mit Kohle nicht besser hätte geschehen können. Das strahlige Gefüge war in deutlich erkennbares körniges übergegangen.

γ) Im engen Zusammenhange mit der Graphitbildung im erstarrten Eisen steht die Schwindung des letzteren. Es ist diese Erscheinung die natürliche Folge, wenn man erwägt, dass Krystallisation und Graphitausscheidung in directen, Dichtigkeit und Krystallisation im indirecten Verhältnisse beim Gusseisen stehen. Je reichlicher Graphit ausgeschieden wird, oder mit andern Worten, je grauer das Eisen ist, desto weniger schwindet es. Der Unterschied ist bedeutend und kann bis 1 Proc. der Dimensionen des Gussstückes betragen. Es giebt Eisensorten, aus denen die Abgüsse fast so gross ausfallen, als das Modell, nach welchem sie geformt und gegossen worden waren. Diese Abweichungen in der Schwindung beruhen auf der bekannten Ausdehnung des Gusseisens beim Uebergange aus dem dichten Zustande des flüssigen Eisens in den krystallinisch körnigen des erstarrten. Diese Ausdehnung ist um so bedeutender, je reichlicher Graphitausscheidung stattfindet. Je grösser aber die Ausdehnung, desto geringer ist selbstverständlich die Schwindung. Weisses Eisen dehnt sich fast gar nicht aus und schwindet daher am bedeutendsten. Aus der ungleichen Schwindung entstehen die sogenannten Hartborsten bei Gussstücken, z. B. bei Hartwalzen mit stark gehärteter Oberfläche. Der Kern derselben erstarrt krystallinisch, die Kruste dicht ohne Graphitausscheidung; letztere presst sich um den weniger schwindenden Kern und zerreisst. Die Schwindung aber — was man wenigstens in der Technik darunter versteht — ist die Volumenverminderung der Metalle durch Abkühlung *nach dem Erstarren*; wenn also Schwindung und Graphitausscheidung in Wechselbeziehung zu einander stehen sollen, so kann auch letztere nur im erstarrten Eisen stattfinden.

Aus dem Gesagten folgt nun: Da weisses Eisen mehr schwindet als graues, da ferner das Tempern der Gusswaaren eine Umwandlung des bei schneller Erkaltung weiss erstarrten Eisens in graues bewirkt, des gelösten Kohlenstoffs in graphitischen, so muss bei dem Processe des Temperns eine Volumvergrösserung des Gussstückes eintreten. Dieser Vorgang findet in der That statt. Je vollständiger beim Tempern die Umwandlung vor sich geht, desto grössere Volumverhältnisse nimmt das Gussstück nach dem Tempern ein. So wie bei sehr grauem Eisen die Schwindung unbedeutend ist, so können bei sorgfältigem Tempern die Abweichungen zwischen den Abmessungen des Modelles und des Gussstückes wieder auf ein Minimum zurückgeführt werden.

δ) Dass im erkalteten grauen Gusseisen Eisen und Graphit nicht mehr in chemischer Verbindung oder Lösung mit einander vereinigt sind, sondern nur noch als inniges Gemisch nebeneinander bestehen, darf wol als unzweifelhafte Thatsache hingestellt werden. Nun beträgt

das spezifische Gewicht des Eisens 7,6, das des Graphits 2,2. Bei diesem bedeutenden Unterschiede würde die gleichmässige, nur von schnellerer oder langsamerer Abkühlung abhängige Vertheilung des Graphits im Roheisen nicht möglich sein, wenn ersterer sich schon im flüssigen Eisen im ausgeschiedenen Zustande befände. Man würde unten graphitarmes, oben graphitreiches Eisen erhalten (wie bei der Garschaumbildung), im extremen Falle unten weisses Eisen, oben Graphit.

Der Verf. geht nun zur Erörterung der Frage über:

„Unter welchen Bedingungen scheidet sich aus dem Roheisen Garschaum aus, unter welchen dagegen Graphit?“

und scheint die Beantwortung nach dem Vorausgegangenen nahe zu liegen. Garschaumbildung wird nur dann veranlasst, wenn dem Eisen in höherer Temperatur Gelegenheit gegeben ist, sich mit Kohlenstoff zu übersättigen, d. h. mehr davon aufzunehmen, als es bei wieder eintretender Abkühlung bis zum Augenblicke des Erstarrens in Lösung zu halten vermag; Graphit dagegen entsteht nur aus dem oberhalb des Schmelzpunkts in Lösung befindlichen Kohlegehalte des Roheisens unter Umständen, auf welche ich später zurückkommen werde. Auffällig bleibt es dabei, dass einige Eisensorten vorzugsweise geneigt sind, Garschaum abzusetzen, während anderen oft graphitreicheren Sorten diese Eigenschaft nur wenig innewohnt. Es möge jedoch auch berücksichtigt werden, dass es für die meisten Zwecke der Gieserei weniger darauf ankommt, ein möglichst kohlenstoffreiches Eisen, als vielmehr ein möglichst graphitreiches Eisen zu besitzen. Eisen, welches nur 3 Proc. Kohlenstoff enthält, diesen aber sämtlich als Graphit leicht auszuscheiden vermag, ist für die Gieserei werthvoller als ein solches mit 4 Proc. Kohle, von welcher 2 Proc. beim Erstarren gebunden bleiben; denn während ersteres Eisen sich leicht bearbeiten lässt und auch in dünnen Querschnitten graue weiche Bruchfläche giebt, ist letzteres zum Weisswerden geneigt, erschwert die Bearbeitung und zerspringt leicht. Hohöfen, welche Eisen von der letzteren Beschaffenheit liefern, müssen daher für Giessereizwecke in einem heissgaren Gange erhalten werden und es tritt leicht der Fall ein, dass eine allzu grosse Aufnahme von Kohle mit nachfolgender Garschaumbildung stattfindet.

Es erfolgt daher nach den bekannten Bedingungen für die Erzeugung grauen Roheisens aus schwerachmelziger Beschickung in engen und hohen Hohöfen mit hohem Obergestell in hoher Temperatur (also bei stark erhitzter Gebläseluft) ein Giessereiroheisen mit geringerem Kohle-, aber reichere Graphitgehalte. Dasselbe besitzt bei wenig Garschaumbildung dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz, zeigt auch in dünnen Stücken graue Bruchfläche und füllt alle Formen aufs Vollkommenste aus. Dagegen liefern die Hohöfen mit niedrigen Ober-

gestellen aus leichtschmelzigen Beschickungen bei hoher Temperatur im unteren Raume und starkem Brennmaterialaufwande Eisen mit grösserem Kohle- und geringerem Graphitgehalte, welches geneigt ist, weiss zu werden und leicht Garschaum ausstösst. Die Farbe dieses Eisens spielt mehr ins Bläuliche und die Analyse zeigt einen geringern Gehalt an Silicium als bei der ersteren Sorte. Schwefel- und Phosphorgehalt der Erze verhindern die Graphitausscheidung und geben daher Veranlassung zur Bildung von Eisen, welches der zweiten Sorte ähnlich ist.

Ueber die *chemischen Vorgänge*, welche bei der Graphitbildung eine Rolle spielen und daher zur Erklärung der soeben erwähnten That-sachen beitragen würden, giebt es fast eben so viele verschiedene Auf-fassungen als Lehrbücher der Metallurgie. Gestützt auf die in Obi-gem gegebenen Erörterungen glaubt der Verf. folgende Schlüsse ziehen zu können. Das von fremden Beimengungen (mit Ausnahme von Mangan) freie oder fast freie Eisen nimmt nach erfolgter Reduktion Kohlenstoff auf, erhält dadurch die Eigenschaft flüssig zu werden (wie auch Kohlenplatin flüssig wird), und beim Erstarren tritt keine Ver-änderung in den Beziehungen zwischen Eisen und Kohle ein. Daher bildet sich weisses Eisen aus leichtflüssigen Beschickungen bei niedriger Temperatur. Der Umstand, dass beim Auflösen dieses Eisens in Säuren ein Theil des Kohlenstoffs als Kohlenwasserstoff entweicht, ein anderer als brauner in Kalilauge löslicher Körper zurückbleibt (während Graphit unlöslich in Kalilauge ist), lässt auf zwei allotropische Zustände der Kohle schon im weissen Eisen schliessen, einer innigeren chemischen Vereinigung und einer einfachen Lösung (wie z. B. derselbe Fall beim Schwefel eintritt, wenn man Schwefel im Schwefelkohlenstoff löst). Wird aber dem reducirten und gekohlten Eisen in einer höheren Tem-peratur Gelegenheit zur Aufnahme fremder Stoffe, insbesondere von Silicium gegeben — und diese Gelegenheit bietet sich in jedem Hohl-Ofen mit erhöhter Temperatur —, so erleidet dadurch seine Eigen-schaft, Kohlenstoff zu lösen und in Lösung zu behalten, eine wesent-liche mit abnehmender Temperatur wachsende Einschränkung. Wäh-rend vorher die Löslichkeit der Kohle im Eisen in höheren und niede-ren Wärmegraden die nämliche war, steigt sie jetzt mit wachsender, fällt sie mit abnehmender Temperatur. Die schon vorher über ein be-stimmtes Maass gelöste Kohle scheidet sich also theilweise schon im Ge-stelle bei der Aufnahme jener Körper wieder aus und kommt als Ueber-zug der Schlacken als grossblättriger Graphit (Garschaum) zu Tage, oder sondert sich aus dem flüssigen Eisen aus, je mehr die Temperatur desselben sich dem Schmelzpunkte nähert; ein anderer Theil scheidet sich erst aus, wenn das Eisen in den festen Zustand übergegangen ist und unter Entlassung der im flüssigen Zustande gebundenen Wärme krystallinische Struktur annimmt, und veranlasst so die Bildung grauen

Roheisens. Eine eigentliche Substitution des Kohlenstoffs durch Silicium findet nicht statt, sonst müsste der Siliciumgehalt des Roheisens dem ausgeschiedenen Kohlenstoff im gleichen Verhältnisse der Aequivalentgewichte stehen, während der Siliciumgehalt viel geringer zu sein pflegt. Der Vorgang ist ähnlich der Ausscheidung von Natronseife aus wässriger Lösung durch Zusatz von Kochsalz. Geschieht aber endlich die Reduktion und Aufnahme des Siliciums gleichzeitig mit der Reduktion des Eisens oder doch vor beendigter Kohlung desselben, also bei schwerschmelzigen Erzen in hoher Temperatur, so wird eben so sehr unter diesen Betriebsverhältnissen der Procentgehalt des Eisens an jenem Körper angereichert, als die Fähigkeit, Kohlenstoff aufzulösen, geschwächt; der Schmelzpunkt des so gebildeten Roheisens liegt höher als bei jenem Eisen aus leichtflüssigen Beschickungen, wodurch eben sowol die Graphitausscheidung *vor* dem Erstarren (Garschaumbildung) vermieden, als die Graphitausscheidung *nach* dem Erstarren begünstigt wird, und es entsteht jenes graue Giessereirohisen mit schwächerem Kohle-, aber stärkerem Graphit- und Siliciumgehalte.

Während aus der Beschickung des Hohofens das Silicium nur in einem bestimmten Stadium des Hohofenprocesses vor der eingetretenen Schmelzung reducirt wird, ist dagegen der Reduktion desselben aus der Asche des Brennmaterials ein weit grösseres Feld geboten. Ununterbrochen bleibt hier die Kiesel Erde mit der glühenden Kohle und den kohlehaltigen Gasen in engster Berührung. Nun ist aber der Aschengehalt der Koks nicht allein häufig beträchtlicher als der der Holzkohlen, sondern, was einen weit wichtigern Unterschied ausmacht, es enthält erstere Asche 60—70 Proc. Kieselsäure, während letztere selten mehr als 5—6 Proc. zu enthalten pflegt. Aus diesem Grunde pflegt Koksrohisen reicher an Silicium und Graphit, ärmer an Kohlenstoff im Allgemeinen zu sein, als Holzkohleneisen. Es giebt dunkelgraue schottische Marken mit 5 Proc. Silicium, welche keine Spur von gebundenem Kohlenstoff mehr enthalten. Für viele Gusswaaren zieht man daher das leichter zu bearbeitende, nebenbei auch häufig billigere Koksrohisen dem Holzkohlenrohisen vor; dass aber auch der grössere Siliciumgehalt des ersteren ebensowol seine Festigkeit als seine Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse (Säuren, Salzlösungen etc.) wesentlich beeinträchtigt und dadurch den Werth des Koksroheisens für solche Gegenstände verringert, welche auf Festigkeit oder chemische Zwecke in Anspruch genommen werden, ist eine zu bekannte Thatsache, als dass sie weiterer Erwähnung bedürfte. Zum Schlusse dieser Betrachtungen über Graphitbildung sei einer Theorie Jullien's¹⁾ gedacht. Derselbe nimmt an, dass der Kohlen-

1) Jahresbericht 1865 p. 107.

stoff in Berührung mit kirschrothglühendem Eisen flüssige Gestalt annehme und das Eisen durchdringe wie Wasser einen Schwamm oder wie flüssiges Zinn die noch glühende, aber schon erstarrte Bronze. Es kann durch diese Voraussetzung manche noch dunkle Erscheinung in der Chemie des Eisens erklärt werden (Cementation, Graphitbildung u. a. m.); in wie weit die Möglichkeit für diesen Vorgang vorliegt, möge der Forschung und Beurtheilung chemischer Wissenschaft überlassen bleiben.

Im Jahre 1863 hatte H. Caron¹⁾, um das Roheisen zu reinigen, einen Manganzusatz beim Hohofenprocesse empfohlen, der auch in der Praxis gute Resultate ergeben hat, obgleich durch denselben nur Schwefel und Silicium entfernt werden, der Phosphor aber dem Eisen verbleibt. Um nun auch den Phosphor zu beseitigen, empfiehlt Caron²⁾ Flussspath. Die Erze enthalten den Phosphor nicht in Form von Eisen-, Thonerde- und Kalkverbindungen; zu seiner Entfernung pflegte man denselben bisher nur Kalk zuzusetzen; man erhält dann aber eine genügend leichtflüssige Schlacke nur, wenn man zugleich eine ziemlich beträchtliche Menge Kieselsäure zusetzt. Man bringt also phosphorsaure Salze, Kieselsäure und Kohle zusammen, gerade wie bei der Wöhler'schen Methode der Phosphordarstellung, und erhält einerseits eine Kieselsäureschlacke und anderseits Eisen, Kohle und freien Phosphor, welche sich zu phosphorhaltigem Roheisen verbinden. Dass die Reaktion wirklich in dieser Weise stattfindet, beweist die Analyse der Schlacken von Hohöfen, welche phosphorhaltige Erze verschmelzen; solche Schlacken zeigen keinen Phosphorgehalt, während das Eisen stets, und selten in unschädlicher Menge, Phosphor enthält. Wenn also der Kalk dem Eisenoxyde die Phosphorsäure entzieht, so wird es sich darum handeln, statt der Kieselsäure einen anderen schmelzbaren Körper zu finden, der den phosphorsauren Kalk auflöst, ohne ihn zu zersetzen, und als solcher eignet sich nach Caron's Versuchen am besten der Flussspath, der sich jedenfalls auch durch Kryolith oder andere schmelzbare Fluorverbindungen wird ersetzen lassen. Beim Zusammenschmelzen einerseits von phosphorsau-rem Kalk und Kieselsäure und andererseits von phosphorsau-rem Kalk und Fluorcalcium in geeigneten Verhältnissen wurde der Tiegel, der das erstere Gemisch enthielt, vollständig durchlöchert; er enthielt geschmolzenen kieselsauren Kalk, während der Phosphor vollständig verschwunden war; der Tiegel mit dem zweiten Gemisch war dagegen

1) Jahresbericht 1863 p. 75.

2) H. Caron, Compt. rend. LXVI p. 472; Monit. scientif. 1868 p. 419; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 742; Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1868 p. 265; Chem. Centralbl. 1868 p. 685; Polyt. Notizbl. 1868 p. 176; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 71; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1272; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 427; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 215.

unversehrt geblieben, nur eine dünne Schicht Graphit war abgefressen; die Schmelzmasse enthielt Phosphor. Dieser Versuch bewies also, dass das Fluorcalcium den phosphorsauren Kalk auflösen kann, ohne ihn zu zersetzen. Beim Zusammenschmelzen einerseits von phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk und Kieselsäure und andererseits von phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk und Flussspath wurde Eisen erhalten, das im ersten Falle etwa dreimal so viel Phosphor enthielt, wie im zweiten. Weitere Versuche bewiesen, dass man bei Anwendung von Flussspath stets ein weniger phosphorhaltiges Eisen erhält, als bei Anwendung von Kieselsäure, nur wird diese Verminderung um so weniger bedeutend, je geringer der Phosphorgehalt der Erze ist. Es sind übrigens nicht blos die phosphorsauren, sondern auch die schwefelsauren, arsensauren u. s. w. Verbindungen ohne Zersetzung im Fluorcalcium löslich, auch Thonerde u. s. w. lösen sich in demselben und können so in die Schlacke geführt werden, ohne dass man Kieselsäure anzuwenden braucht.

J. L. Kleinschmidt¹⁾ hat einen lesenswerthen Aufsatz veröffentlicht über die Nebenbestandtheile des Eisens und ihr Verhalten zu demselben. In einer früheren Arbeit suchte der Verf. zu zeigen, dass in der Reihe Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen, um dieselben zu trennen und zuletzt das Kupfer rein darzustellen, es nothwendig sei, die damit verbundenen negativen Körper so viel wie möglich zu erhalten, dass man deshalb die Schwefel- und Arsenmetalle so schnell wie möglich einschmelzen müsse, um im geschmolzenen Zustande successive Eisen, Kobalt und Nickel zu oxydiren und zu gleicher Zeit zu verschlacken und dass, um dieses erreichen zu können, die im Grossen allein anwendbare Kieselerde vorhanden sein müsse und diese vorzugsweise vom Herde genommen wird. Etwas ganz Aehnliches findet beim Eisen statt; man findet es für den grossen Betrieb vortheilhaft, zuerst eine leicht schmelzende Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen darzustellen und diese, wenn man sie nicht schon aus dem Hohofen rein erhält, zu reinigen, so dass so weit dies möglich ist, nur eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen zurückbleibt, und aus dieser dann den Kohlenstoff so weit zu entfernen, als es für die entsprechende Stahl- oder Eisensorte nothwendig ist. In diesem „In der Hand haben“ des Processes und in der praktischen Möglichkeit, den Process dann zu unterbrechen, wenn man es für nöthig findet, liegt der Grund, warum, selbst bei den reinsten Eisensteinen, es nur unter besonderen Verhältnissen (sehr billige Kohlen und Holz nebst Arbeitslöhnen, so wie geeigneter Markt für das erzeugte Eisen) sich zahlt, direct aus den Eisensteinen Stabeisen oder Stahl darzustellen. Es lässt sich im Allgemeinen für die Bestandtheile des Roheisens folgende Reihe aufstellen:

1) J. L. Kleinschmidt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 259 u. 273.

Ca, Mg, Al
 Mn, Ti, Wo
 Fe C, As, S, P, Si
 Co, Ni, Cu.

In dieser Zusammenstellung kann man unterscheiden: Metalle über und unter dem Eisen; letztere bleiben bei der Verschlackung desselben zurück, es ist die von früher bekannte Gruppe Cu, Ni, Co, Fe. Die negativen Körper zeigen ein verschiedenes Verhalten je nach den positiven Metallen, die mit dem Eisen verbunden sind.

Welch immer verschiedene Ansichten über die Constitution des Spiegeleisens aufgestellt worden sind, für die Praxis betrachtet man es am besten als CFe_4 , conform dem Typus CH_4 , in welcher Formel das Fe theilweise durch Mn vertreten sein kann. In Bezug auf seine Bildung finden bei ihm ungefähr dieselben Bedingungen statt, wie bei dem Lechschmelzen; dies sind bei leicht reducibaren Erzen: eine angemessene niedere Temperatur und eine leicht schmelzende Schlacke. Wie beim Kupfersteinschmelzen die Schlacke eine gewisse Menge Eisen enthalten muss, um leichtflüssig genug zu sein, so muss sie hier Mangan enthalten. Die Leichtflüssigkeit der Schlacke scheint jedoch nicht die einzige Wirkung zu sein, die das Mn ausübt. Von Titan ist es bekannt, dass es mit Cyan verbunden im Hohofen vorkommt; Baryt hat sich als einer der besten Cyanbilder gezeigt, es ist daher wahrscheinlich, dass auch das Mangan als Cyanbilder auftritt und den Kohlenstoff an das Eisen überträgt, obgleich die Ansicht der, s. Z. sogenannten directen Einwirkung des Mangans auf die Kohlung in der letzten Zeit ziemlich aufgegeben ist.

Sind beim Kupferhüttenprocess die Oefen zu hoch und der Gang des Ofens zu hitzig, so wird das Schwefelmetall zersetzt, das Eisen bildet Sauen, indem es sich reducirt, anstatt sich zu verschlacken, so dass selbst die Schlacke sauer sein, d. h. unauflösbare Quarzkörner enthalten kann, während sich Eisensauen bilden. Aus diesem Grunde ist es am besten, bei richtiger Schlacke (Beschickung) die Nase als ein Zeichen des Schmelzganges zu betrachten und nicht bei zu lichter Nase, wie ich es oft sah, dieselbe durch Quarzsätze dunkler zu machen, sondern durch Abbrechen an Kohle. Ebenso wird das Carburet CFe_4 bei hoher Temperatur zersetzt und Graphit scheidet sich aus. Metalle über dem Eisen werden reducirt, Metalle unter dem Eisen lösen sich schon im Carburet oder finden sich in demselben vertheilt. Ist die Temperatur niedrig und ist der Kohlenstoff nicht im Ueberschuss vorhanden, so lösen sich Phosphorsäure und Schwefelsäure in der Schlacke, die electronegativen Körper aber, die mit den Metallen unter dem Eisen verbunden sind, bleiben bei diesem. Dass das graue Roheisen fein zertheiltes metallisches Eisen enthält, sieht man

daran, dass es zum Ausfällen von Kupfer aus Cementwässern oder bei der Extraktion tauglich ist, während das weisse Eisen hierzu nicht gebraucht werden kann. Die Metalle unter dem Eisen können weder im Hohofenprocess, noch in der folgenden Raffination entfernt werden; sie wirken nicht schädlich, wenn sie in metallischem Zustande vorhanden sind, ihre Schädlichkeit beruht nur darauf, dass sie negative Stoffe zurückhalten.

Bei Kupfer ist es bekannt, dass mehrere sehr gute Stabeisensorten dasselbe enthalten. Dass beim Frischen zu Stabeisen der Schwefel entfernt wird, kann man an jedem Kupferiechrösthauken sehen, wo sich in den letzten Feuern Kupfer metallisch ausscheidet, während sich das Eisen zu Oxydul oxydirt. Dass Kupfer beim Puddeln schädlich wirkt, kann nur darin seinen Grund haben, dass dasselbe den Schwefel zurückbehält. Kupfer haltendes Stabeisen ist rothbrüchig, Stahl noch empfindlicher gegen Kupfer, als Stabeisen. Nickel und Kobalt können ebenfalls Schwefel in dem Eisen zurückhalten, aber auch sie können denselben beim Frischen verlieren, wie die frühere schwedische Methode der Nickeldarstellung beweist. Dass metallisches Nickel, auf Kobalt können wir aus Analogie schliessen, nicht schädlich wirkt, beweist der Nickelstahl und das Vorhandensein von Nickel in mehreren geschätzten schwedischen Stabeisensorten. Die oberungarische Eisenindustrie beruht vorzüglich auf der Verarbeitung von Spatheisensteinen; die Hauptniederlagen finden sich bei Dobschau östlich von der Göllnitz. Die Dobschauer Eisensteine sind verbunden mit den arsenikalischen Kobalt- und Nickelerzen und ein nicht unbedeutender Theil der letzteren wird dadurch gewonnen, dass man die Grube auf Eisenstein betreibt und die derb vorkommenden Kobalt-nickelerze ausscheidet; die feiner eingesprengten Theile bleiben im Eisensteine, es kommt daher öfters vor, dass aus solchem dargestelltes Stabeisen sowol warm- als kaltbrüchig ist und sich nicht schweissen lässt. Die Spatheisensteine östlich von der Göllnitz enthalten weder Kobalt noch Nickel und das aus denselben dargestellte Roheisen steht im Preise höher, als das aus Dobschauer Erzen. Dies kann nur darin seinen Grund haben, dass Kobalt und Nickel das Arsen zurückhalten. Dass Arsen, nicht zugleich mit Kobalt und Nickel in der Beschickung, nicht schadet, beweist die Verwendung zu Obuchows Stahl; bei Stabeisen entweicht es in der Schweisshitze.

Das Silicium tritt beim Eisen nur als negativer Körper auf und tritt hierbei in die Reihe des Schwefels, Phosphors etc. Die Alkali- und Erdenmetalle oxydiren sich, wenn man ein sie enthaltendes Roheisen so schnell wie möglich in glühenden Fluss bringt und dann den Sauerstoff der Luft darauf einwirken lässt, zuerst; wir nehmen hierbei an, dass sich die Unterlage indifferent verhalte, wie es so ziemlich bei

den Sohlen der Puddelöfen in St. Louis der Fall ist, welche aus dem Eisensteine des Iron mountain bestehen. Aber indem sie sich oxydiren, veranlassen sie zugleich die Oxydation des Siliciums; die Rolle, die sie in der Oxydation und Entfernung der negativen Körper spielen, ist jedenfalls noch energischer, als die der folgenden Gruppe; der Hohofenprocess, insofern er auf die Darstellung von Roheisen für Stabeisen und Stahl ausgeht, sucht jedoch die Reduktion der Erden, d. h. das Eingehen deren Metalle in das Roheisen so viel wie möglich zu vermeiden, sie sollen zur Entfernung der negativen Körper im Hohofen als Oxyde wirken oder, wenn sie als Schwefelmetalle vorhanden sind, z. B. Schwefelcalcium, sich in der Schlacke lösen; sie finden sich daher nur höchst selten in Roheisensorten, die auf Stabeisen verarbeitet werden. Mangan, Titan und Wolfram sind als Metalle wahrscheinlich von sehr wenig Einfluss auf die Eigenschaften des Stabeisens sowol als des Stahls, wenn sie in geringer Menge vorkommen, dagegen spielen sie eine bedeutende Rolle bei der Ueberführung des Roheisens in Stabeisen oder Stahl.

Von allen Ansichten über die Constitution des Stahls ist für die Praxis nur eine von Wichtigkeit, die, dass derselbe reinstes Eisen mit einer kleinen variablen Menge Kohlenstoff sei. Cizancourt hat vor einigen Jahren ¹⁾ die Ansicht aufgestellt, dass Ferrosium, das Metall der oxydulischen Erze, die eigentliche Basis des Stahles sei. Aber es giebt viele reine oxydische Eisenerze, die ein Stabeisen geben, das leicht durch Cementation in Stahl übergeführt werden kann, z. B. das aus den Eisenglanzen des Eisenbergs (*Iron mountain*) in Missouri in catalonischen Feuern dargestellte, das aus den Eisenglanzen Elbas, dem Titaneisensand von Taranaki und den Rotheisensteinen Nassaus, Eisensorten, die sich alle durch Weichheit und Zähigkeit auszeichnen, also sehr rein sind; sie haben ebenso gut Körper, body, wie die Fabrikanten in Sheffield sagen, d. h. sie lassen sich durch Cementiren in Stahl verwandeln, als die aus oxydulischen oder oxydoxydulischen Erzen dargestellten. Es werden allerdings die oxydischen Erze bis jetzt weniger zur Roh-, als Cementstahlbereitung benutzt, dies liegt jedoch wol nur in ihrem dichteren Aggregatzustande und ihrem meist sehr reinen Vorkommen, Ursachen, die im Hohofenprocess die Bildung von weissem Eisen erschweren. Auf der anderen Seite sind z. B. die Spatheisensteine Oberungarns nicht zu Stahl tauglich; es liegt dies unstreitig in ihrem Nickelkobaltgehalt, der sie wohl bei geringer Menge zur Stabeisenbereitung tauglich macht, da das Arsen in den letzten Hitzen entweicht, nicht aber zur Stahlfabrikation, bei welcher ein Theil des Kohlenstoffes zurückgehalten wird und hiermit das Arsen.

1) Jahresbericht 1864 p. 91.

Der Verf. betrachtet nun das Frischen, incl. Puddeln und Bessemern, sowol auf Eisen als Stahl, in Bezug auf die fremden Körper.

Alle Methoden laufen darauf hinaus, wenn nicht schon weisses Eisen vorhanden ist, das graue in dasselbe überzuführen. Alle bemühen sich, das Einschmelzen so schnell und in einer so reducirenden Flamme wie möglich vorzunehmen, es ist sogar vortheilhaft, den Ofen erst weissglühend zu machen, damit das Roheisen sobald wie möglich in flüssigen Zustand versetzt werde, ganz wie man das Schwarzkupferkorn auf den weissglühenden Scherben bringen muss. Beim Einschmelzen und sogleich nach demselben finden folgende Reaktionen statt:

- 1) Das Silicium oxydirt sich langsam, indem sich Kieselsäure bildet.
- 2) Ein Theil des Mangan (Eisen, Wolfram) und wenn diese nicht vorhanden sind, Eisen oxydirt sich; Eisen, welches oxydirt worden ist, tauscht sich gegen Mangan aus.
- 3) Zu gleicher Zeit geht Graphit in chemisch gebundenen Kohlenstoff über oder er vereinigt sich wieder mit dem metallischen Eisen (s. oben) zu einem Carburet.

Das Silicium fährt fort sich zu oxydiren, indem sich zugleich Mangan (Titan, Wolfram) und wenn diese nicht vorhanden sind, Eisen oxydirt und verschlackt; die basische Schlacke in dem Ofen wird etwas saurer, der Gehalt an Kohlenstoff im Eisen wird hierbei nicht geringer, sondern meist etwas höher, wie durch die Analysen von List u. a. bewiesen ist. Die Verbrennung der negativen Körper erfolgt nun successive, zuerst Silicium, dann Phosphor und Schwefel, indem sich zu gleicher Zeit zuerst das Mangan (Titan, Wolfram) und darauf erst das Eisen oxydirt und zwar, insofern sich die Masse stets in flüssigem Zustande befindet, oxydiren sich nur die negativen Körper, wenn sich zugleich ein positiver oxydirt. Der Kohlenstoff concentrirt sich hierbei immer bei dem Eisen, so dass sich das Eisen immer mehr der Formel Fe_3C nähert, während Mangan, Titan, Wolfram, Silicium, Phosphor, Schwefel austreten. Es ist ganz dasselbe wie beim Verblasen einer Schwefel und Kupfer haltenden Nickelspeise. Der Schwefel concentrirt sich bei dem Kupfer, während sich das Nickel verschlackt und das Arsen theilweise verflüchtigt, theilweise in die Schlacke geht. Das Saurerwerden der Schlacken beim Puddeln rührt wol nur von dem aufgelösten Sand etc. her, nicht aber von oxydirtem Silicium, da dies von den zu gleicher Zeit oxydirtten positiven Körpern neutralisirt wird. Welches von den drei Metallen Mangan, Wolfram, Titan sich zuerst verschlackt, ist wol noch nicht ermittelt, ebenso sind Versuche wünschenswerth über das relative Ver-

halten von Phosphor und Schwefel. Obgleich man gewöhnlich annimmt, dass bei der Gegenwart von Mangan der Phosphor zuerst und dann der Schwefel entfernt wird, so führen des Verf.'s Beobachtungen fast zu der Ansicht, dass der Phosphor gerade die meiste Verwandtschaft zum Eisen habe und erst nach dem Kohlenstoff entweiche, d. h. erst beim Schweißen, im weiteren Sinne, entfernt werde. Phosphorhaltendes weisses Eisen giebt brauchbares Schmiedeeisen, aber keinen Stahl. Bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse müssen wir jedoch annehmen, dass die Wirkung des Mangan (Titan, Wolfram), indem sie die Qualität des Eisens verbessern, nur darin bestehen kann, dass, indem sie sich oxydiren, sie dem Kohlenstoff Zeit lassen, sich mit dem Eisen zu verbinden, während Silicium, Schwefel und Phosphor sich mit ihnen verschlacken. Da sich Mangan und Silicium oxydiren, während sich der Kohlenstoff mit dem Eisen zu einer festen Verbindung vereinigt, die, wenn sie ihren höchsten Grad erreicht hat, krystallisirt, so müssen wir sie als eine chemische betrachten, in der, wenn sie sich im höchsten Grade der Reinheit befindet, weder Kohlenstoff noch Eisen durch andere Körper vertreten sind. Enthält dieselbe andere Bestandtheile, so können dieselben nur mechanisch eingeschlossen sein, ebenso wie das Rohantimon der Stefanshütte mechanisch eingeschlossenen Lech enthält. Sind die Metalle unter dem Eisen nicht vorhanden und Schwefel und Phosphor nur in geringster Menge, so kann nun das Carburat in Eisen oder Stahl verwandelt werden und es beginnt die dritte Periode, in welcher im Anfang nur CFe_4 vorhanden ist, worin jedoch ein kleiner Theil des Eisens durch Mangan, Titan oder Wolfram vertreten sein kann. Es handelt sich eigentlich nur um die Entfernung von Kohlenstoff in der Menge, dass noch so viel zurückbleibt, um der gewünschten Eisen- oder Stahlqualität zu entsprechen, wobei jedoch das Verfahren so sein muss, dass dabei noch so viel als möglich die fremden Körper entfernt werden. Zu diesem Zwecke setzt man bei Stahl die Behandlung im Frischfeuer unter dem Winde, oder, wenn im Puddelofen, unter der Schlacke fort, es entweicht Kohlenstoff, indem er zu Kohlenoxydgas verbrennt, mit blauer Flamme, und zu gleicher Zeit wird eine entsprechende Menge Mangan, Titan, Wolfram und, wenn diese nicht vorhanden sind, Eisen oxydirt und verbindet sich mit Kieselsäure, die entweder von der Schlacke oder dem Herde genommen wird.

Der Eisenabbrand beim Frischen von Spiegeleisen zu Stahl beträgt im Durchschnitt 20 Proc., beim Eisenfrischen 26 — 28 Proc., beim Puddeln auf körniges Eisen beträgt er, wenn man den Abgang beim Schweißen dazu rechnet, ebenfalls 26 — 28 Proc., man kann daher das Spiegeleisen oder das weisse Eisen zum Puddeln betrachten als $[3\text{Fe} + (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{W})] (\text{C}, \text{S}, \text{P}, \text{Si})$, wonach das letzte Atom

Fe oder die es vertretenden Metalle mit dem Kohlenstoff oder den denselben vertretenden negativen Körpern austritt, $71\frac{1}{4}\text{ Fe} + 23\frac{3}{4}\text{ Fe} + 5\text{ C}$. Ist alles Mangan entfernt, so ist, insofern die Masse in flüssigem Zustande bleibt und das entstehende Oxydul Kieselsäure findet, sich zu verschlacken, die weitere Entfernung des Kohlenstoffs stets von einer entsprechenden Bildung von Eisenoxydul begleitet, vorausgesetzt, dass nur der Sauerstoff der Luft auf die Masse einwirkt. Nach dem Verf. findet sich hier die Erklärung des bedeutenden Abbrandes beim Bessemern und die Leichtigkeit, mit der die Ofen-(Birnen)wände bei demselben angegriffen werden. Zur Entfernung des gebundenen Kohlenstoffs verbrennt eine entsprechende Menge Eisen und das entstandene Eisenoxydul nimmt die Kieselsäure von den Ofenwänden, wie es beim Verblasen des Nickelsteins denselben vom Herde nimmt. Es zeigt sich ferner die vollkommen theoretische Richtigkeit des Bessemerns; nur indem das Eisen bis zum Stabeisen in flüssigem Zustande bleibt, kann eine vollständige Ausscheidung der negativen Körper stattfinden. Der einzige Fehler, den es hat, ist eben der, dass es zu schnell geht, einestheils im ersten Stadium, wo es sich um das Austreten der fremden Substanzen und die Concentration des Kohlenstoffs handelt, und im letzten, wo es schwierig ist, den richtigen Zeitpunkt zu treffen, bei welchem man den Process unterbrechen muss.

Bei Kobalt und Nickel hat der Verf. früher erwähnt, dass, um die möglichst vollständige Trennung der Metalle zu bewirken, es nothwendig sei, im Verlaufe des Processes und besonders gegen das Ende desselben Schwefel oder Arsen zuzusetzen. Ganz dasselbe findet bei den gewöhnlichen Stahlfrischmethoden und zum Theil beim Bessemern statt, man setzt dem reinen Spiegeleisen gleichsam flüssigen Kohlenstoff zu, der von dem Eisen sogleich aufgenommen wird. Bei der Arbeit auf Eisen schreitet man, sobald sich das Carburet gebildet hat, gewöhnlich so schnell wie möglich zur Entfernung des Kohlenstoffs, indem man das Eisen aufricht, durch Erniedrigung der Temperatur den flüssigen Zustand aufhebt und Sauerstoff in Form von gaarenden Zuschlägen einführt, man entfernt den Kohlenstoff nicht successive, sondern indem man in der ganzen Masse eine Reaktion hervorbringt, bei der Eisen aus den Zuschlägen reducirt wird. Etwas ganz Aehnliches findet sich beim Kupferhüttenprocess. Trennt man Eisen, Kobalt und Nickel vom Kupfer, indem man sie in der geschmolzenen Schwefelverbindung successive verschlackt, so bleibt der Schwefel beim Kupfer und aus dem rückständigen weissen Stein kann dann durch blosser Entfernung des Schwefels reines Kupfer dargestellt werden. Röstet man das Lech und schmelzt dann, so erhält man Schwarzkupfer. Das Eisen scheidet sich bei der Behandlung über dem Winde

im Frischfeuer aus, wie das Kupfer im Röstprocess. Trennt man nach der Entfernung des Kohlenstoffs das Eisen von der Schlacke durch Schweissen und Hämmern, was hier etwa dem Schwarzmachen entspricht, so erhält man bei unreinem Roheisen ein Produkt, welches etwa mit dem Schwarzkupfer auf gleicher Stufe steht, es ist von theilweise zurückgebliebenem Phosphor oder Schwefel kalt- oder warmbrüchig. Sorgfältiger muss man bei der Arbeit auf feinkörniges Eisen oder gar Stahl verfahren. Man muss, in sofern man unreine Eisensorten verwendet, bei Feinkorneisen den Process künstlich verzögern, indem man rohere Schlacken anwendet und den Herd etwas tiefer legt, so wie im Anfang flüssiger und mehr mit Schlacke bedeckt hält, als beim Puddeln auf sehniges Eisen. Beim Puddeln auf Stahl aber muss man das Metall durch stärkere Hitze stets flüssig erhalten, den Sauerstoff der Luft nur langsam auf dasselbe einwirken lassen und dem Mangan (Titan, Wolfram) und zuletzt dem Titan Zeit geben, sich successive zu verschlacken und Schwefel und Phosphor mit sich zu nehmen. Ist das Schaffhäuß'sche Pulver bei diesen Processen wirksam, so ist die Wirksamkeit doch keineswegs in der Entwicklung von Chlor oder Sauerstoff zu suchen. So ist es zweckmässig, bei der Darstellung von kupferhaltendem Nickel, der bei der letzten Röstung anzuwendenden Soda, Kochsalz zuzufügen, nicht um eine chemische Wirkung hervorzubringen, sondern um die Soda in der ganzen Masse besser zu vertheilen und dieselbe halb flüssig zu machen. Das Pulver kann nur darin seine Wirkung haben, dass es 1) die Schlacke leichtflüssiger macht und dadurch bewirkt, dass der Process langsamer verläuft und 2) die ausgeschiedenen Stoffe von der Schlacke leichter aufgenommen werden.

Edmund Fuchs ¹⁾ giebt in dem amtlichen Berichte der Pariser Ausstellung im Jahre 1867 eine eingehende Schilderung über den dermaligen Zustand der Roh- und Stabeisenerzeugung.

Die Produktion des Roheisens auf den rheinisch-westphälischen Eisenwerken betragen nach dem „Berggeist“ ²⁾ auf den meisten Hohöfen pro 1000 Pfd.

	pro Ctr.	Thlr.	Sgr.
Erz	2400 Pfd. à 5 Sgr.	4	—
Kalk	1000 „ à 2 ¹ / ₄ „	—	22 ¹ / ₂
Koks	1400 „ à 7 „	3	8
Maschinenbrand	700 „ à 3 ¹ / ₂ „	—	24 ¹ / ₂
Materialien		—	15
Löhne		—	25
Generalkosten		—	27 ¹ / ₂

11 Thlr. 2¹/₂ Sgr.

1) Rapport du Jury international; Paris 1868 V p. 483—545.

2) Berggeist 1868 p. 170; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 208

Die Verkaufspreise dagegen betragen jetzt pro 1000 Pfd.

Giessereisen	No. 1	13 Thlr.
Giessereisen	" 2	12 "
Puddlingseisen	" 3	11 "

Es giebt also nur das Giessereisen No. 1 und 2 einen kleinen Gewinn.

IV. Veredlung von Eisengegenständen. Eisengiesserei.

H. Reinsch ¹⁾ bespricht die Verwerthung des Amalgamirens des Eisens ²⁾. Wie allgemein bekannt, nimmt selbst Eisen mit völlig reiner Oberfläche Quecksilber nicht an, und wird auch dann nur unvollkommen amalgamirt, wenn man es in eine Quecksilberauflösung eintaucht. Dieses gelingt aber sehr gut, wenn man das mit Salzsäure gut gereinigte Eisen zuvor in eine sehr verdünnte, mit etwas Salzsäure vermischte Kupfervitriollösung eintaucht, wobei es mit einer nicht fest anhaftenden Kupferschichte überzogen wird, von welcher man es durch Bürsten oder durch Reiben mit rauhem Papier und Abwaschen wieder reinigt, und hierauf in eine sehr verdünnte, mit einigen Tropfen Salzsäure vermischte Quecksilberchloridlösung bringt; es überzieht sich nun vollständig mit einer Quecksilberschichte, welche selbst durch Reiben mit rauhen Körpern nicht entfernt werden kann. Diese Quecksilberschichte schützt das Eisen sehr gut gegen Rost, namentlich dann, wenn man es nach dem Amalgamiren mit Ammoniak abgewaschen hat. Verf. hat verquecksilberte eiserne Ringe, Schrauben, Muttern etc. mit nicht verquecksilberten eisernen, gut gereinigten Gegenständen mehrere Wochen im Laboratorium liegen lassen, dessen Luft fortwährend Dämpfe von Säuren enthält, wodurch die nicht amalgamirten Gegenstände schnell und stark rosteten, während die amalgamirten Sachen keine Spur von Rost zeigten. Die Verquecksilberung eignet sich insbesondere auch zu Leitungsringen für mit Salpetersäure getränkte Kohlencylinder, welche dabei weniger als die kupfernen Ringe angegriffen werden und deshalb die Elektrizität gleichmässiger und besser leiten. Bis jetzt hat man das Rosten des Eisens und Stahls bei Uhren und anderen Instrumenten durch Bestreichen mit Oel zu verhindern gesucht, aber selbst das beste Oel wird nach und nach durch die Einwirkung der Luft zähe und schmierig und wirkt dann nachtheilig auf den regelmässigen Gang der Uhren und Maschinen ein; Verf.

1) H. Reinsch, Fürther Gewerbezeit. 1868 No. 21 p. 83.

2) Vergl. die Notizen über Darstellung von Eisenamalgam von R. Böttger, Jahresbericht 1857 p. 33, von J. Gulielmo, Jahresbericht 1863 p. 162 und von J. P. Joule, Jahresbericht 1864 p. 141.

ist der Ansicht, dass diesem Uebelstande durch die Verquecksilberung der eisernen Gegenstände auf die obenangegebene Weise vollständig begegnet werden könnte. Auch weiss man, dass die besten Anstriche des Eisens mit Lack oder Oelfarbe dasselbe doch nie vollständig vor dem Roste schützen; deshalb meint der Verf., solle man eiserne Brücken etc. zuerst verquecksilbern und dann erst mit Oelfarbe, wozu sich der Steinkohlentheer am besten eignet, anstreichen. Verf. hat ferner die Verquecksilberung des Eisens auch für galvanische Batterien angewendet und gefunden, dass auf diese Weise amalgamirte Cylinder von Eisenblech einen weit gleichmässigeren und stärkeren Strom als nicht amalgamirte Cylinder entwickeln, welcher der durch gleichgrosse Zinkcylinder hervorgebrachten Stromstärke wenig nachsteht. Wenn man erwägt, dass das Eisenblech noch nicht halb so theuer ist als Zinkblech, und sich sein elektrischer Werth zum Zink nur wie 7 : 8 verhält, so möchte sich schon daraus der Vortheil des amalgamirten Eisens zur Erregung des elektrischen Stromes ergeben, und selbst die dabei erhaltene eisenvitriolhaltige Flüssigkeit, welche bei grossen Batterien nicht unbedeutend ist, würde sich leichter und vortheilhafter als die Zinkvitriollösung verwerthen lassen.

Zum Verzinnen von Metallblechen liessen sich J. D. Grüneberg und S. H. Gilbert ¹⁾ (in Spring-Mills, New-Jersey), im Jahre 1868 in Amerika und England folgendes Verfahren patentiren. Das Zinn oder eine Legirung von Zinn mit anderen Metallen, wird zwischen Walzen von polirtem Stahl als Folie ausgewalzt in der entsprechenden Breite der zu verzinnenden Blechtafeln. Die Folie wird auf einen genau ebenen Holztisch gelegt und glatt ausgestrichen; sie muss der Breite und Länge nach um mehrere Zoll grösser sein als das zu verzinnende Blech. Die Blechtafel wird dann darüber gelegt, die Folie auf dem Bleche ausgeglättet, so dass keine Falten oder Luftblasen vorkommen, und der über den Blechrand vorstehende Theil auf der andern Seite umgebogen. Die Tafel lässt man hierauf bei starkem Druck durch polirte Walzen laufen, wobei sich die beiden Metalle auf das innigste vereinigen und ein vollkommen gleichmässiger, polirter Zinnüberzug auf den Blechtafeln von beliebiger Grösse hergestellt wird. Soll das Blech auf beiden Seiten verzinkt werden, so ist das Verfahren das gleiche und wird die Folie, als das weichere Metall, an den Kanten, wo sie doppelt übereinanderliegt, durch die Walzen über den Blechrand hinausgestreckt und abgeschnitten. Anstatt reinen Zinks können auch folgende Legirungen mit Vortheil angewendet

1) J. D. Grüneberg und S. H. Gilbert, *Scientif. American* 1868 p. 289; *Dingl. Journ.* OLXXXVIII p. 482; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 267.

werden, erstens: 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Kupfer und 2 Thle. Hartblei; zweitens: 6 Thle. Zinn und 1 Thl. Antimon; drittens: 50 Thle. Zinn, 4 Thle. Antimon und 1 Thl. Wismuth.

Um gusseiserne Gegenstände mit einem schönen und dauerhaften (aber sicherlich nur *sehr dünnen*, d. Red.) Kupferüberzuge zu versehen, verfährt man nach P. Weiskopf¹⁾ folgendermaassen: Der Gegenstand wird mit einer Beize, bestehend aus 50 Th. Salzsäure von 15° B. und 1 Th. salpetersaurem Kupferoxyd geputzt und hierauf mit einer Lösung von 10 Th. salpetersaurem und 10 Th. salzsaurem Kupferoxyd (Kupferchlorid) in 80 Th. Salzsäure von 15° B. mittelst eines wollenen Lappens oder einer Bürste eingerieben, nach wenigen Sekunden mit reinem Wasser abgespült und einem wollenen Lappen blank geputzt. Dieses Einreiben mit nachherigem Putzen wiederholt man so oft, bis die Kupferschicht die gewünschte Dicke hat. Auf diese Weise kann man geschliffene oder rohe Gussgegenstände ganz oder theilweise verkupfern, und dieses Verfahren dürfte sich durch Einfachheit, Billigkeit und Haltbarkeit der Verkupferung vor vielen anderen auszeichnen. Um so verkupferten Gegenständen das Ansehen von antiker Bronze zu geben, betupft man sie mit einer Lösung von 4 Th. Salmiak, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Essigsäure in 30 Th. Wasser, welches Verfahren ebenfalls so lange wiederholt wird, bis der Gegenstand die gewünschte Farbe angenommen hat.

Knut Styffe²⁾ berichtet über Oudry's Verfahren des Verkupferns von Eisen³⁾. Er bemerkte, dass auf der Pariser Ausstellung (von 1867) die verkupferten Eisenwaaren, wie die kupfernen Abdrücke solcher Artikel, welche von Oudry ausgestellt waren⁴⁾, Aufsehen erregten, sowie auch den Besuchern von Paris erinnerlich sein wird; dass dort alle Gascandelaber, die Fontainen am Concordia-Platze u. dgl. m. in den öffentlichen Strassen, Plätzen und an Gebäuden das Aussehen haben, als wären sie von Kupfer oder Bronze dargestellt. Dieselben sind in der That aber aus der Verkupferungsfabrik Oudry's hervorgegangen, welche schon seit Jahren besteht⁵⁾.

1) P. Weiskopf, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 180; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1187; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 318; Polyt. Notizbl. 1868 p. 270.

2) Knut Styffe, Bericht über die neuesten Fortschritte im Eisenhüttenwesen, Leipzig 1868 p. 73. (Vergl. auch Tunner's Bericht in der Oesterreich. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen 1868 No. 10; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 74; Polyt. Centralbl. 1868 p. 921).

3) Jahresbericht 1864 p. 67.

4) Oudry's Fabrik in Paris ist Rue de la Route-de-Versailles 10.

5) Ein eingehender Bericht über Oudry's Ausstellung findet sich in den Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VIII p. 154.

Zur Zeit der Ausstellung war diese Fabrik mit der Verkupferung einer Menge von Gusswaaren für das im Bau begriffene grosse Opernhaus beschäftigt. Die Verkupferung geschieht auf galvanischem Wege. Oudry's Verfahren unterscheidet sich aber von der gewöhnlichen galvanischen Verkupferung in zwei Richtungen. Einmal dadurch, dass das Kupfer nicht unmittelbar auf das Eisen gefällt, sondern dass dieses vorerst mit einer für Wasser und saure Flüssigkeiten undurchdringlichen Hülle überzogen und diese sodann durch Einreiben von Graphit für den galvanischen Strom leitend gemacht wird, und dann dadurch, dass das Ausfällen des Kupfers in der Regel so lange fortgesetzt wird, bis eine Kupferschicht von 1 bis 2 Millimetern Dicke gebildet ist, wodurch die Verkupferung sehr dauerhaft wird. Die Oberfläche der Artikel, welche verkupfert werden sollen, bedarf nicht erst einer oft mühsamen Reinigung von Eisenoxyd, sondern sie wird nur allenfals mit Meisel und Feile abgeglichen und mit einer Bürste aus Eisendraht gereinigt. Hierauf werden dieselben mit einer gut deckenden und schnell trocknenden Farbe zwei Mal überstrichen, deren färbender Bestandtheil meistens aus Mennig besteht, und sonach wird der Ueberzug mit seinem Graphit gut eingerieben. Im Falle irgend ein Theil vorzugsweise der Abnutzung ausgesetzt ist, kann dieser, wie dies z. B. mit den Füßen der Gascadelaber in Paris geschieht, vor der Bedeckung mit der Farbe mit Kupferblech bekleidet werden, welches natürlich nicht bemalt wird. Die solcher Gestalt präparirten Eisenstücke werden nun in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol gelegt und mit einer entsprechenden Anzahl galvanischer Elemente in Verbindung gesetzt. Hat man z. B. einen gewöhnlichen Gascandelaber zu verkupfern, so wird dieser in eine etwas saure Lösung von Kupfervitriol in einem seiner Grösse entsprechenden Holzreservoir eingelegt und von allen Seiten mit porösen Thoncylindern von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fuss Höhe und 4 Zoll Durchmesser umgeben, welche Cylinder verdünnte Schwefelsäure enthalten, in welche Zinkcylinder eingesetzt sind, die unter einander durch Leitungsdrähte verbunden werden; hiernach werden beide Enden sammt dem Mitteltheil des Candelabers in leitende Verbindung mit den Zinkelementen gesetzt. Zur Ausfällung einer 1 Millimeter dicken Kupferlage bei einem solchen Candelaber sollen angeblich $4\frac{1}{2}$ Tage genügen. Die grossen Fontainen der allgemeinen Plätze, welche verkupfert worden sind, sollen aber 2 Monate im Bade gelegen haben. Der Preis für das Verkupfern ist für Stücke von der Grösse gewöhnlicher Candelaber 9 Fr., kann aber für grosse Kunstgegenstände bis auf 25 Fr. per Kilogramm ausgefallten Kupfers steigen. Wenn die ausgefallte Kupferlage sehr dick ist, so wird deren Oberfläche ein wenig knollig, und muss daher, wenn sie vollkommen glatt sein soll, mit der Feile etwas abgeglichen werden.

Auch im Jahre 1868 hat E. F. Dürre¹⁾ seine Aphorismen über Giessereibetrieb²⁾ fortgesetzt.

B. Stabeisenerzeugung.

Malpas³⁾ theilt seine Beobachtungen über den Zug im Puddelofen mit. Man hat bei Puddelöfen zwei Systeme der Feuerung, einmal mit starkem, dann mit schwachem Zug. Ersterer gestattet eine vollständigere Verbrennung des Brennmaterials, indem weniger durch den Rost fällt, und giebt eine höhere Temperatur im Herde, in Folge dessen das Bad flüssiger und das Produkt besser wird, aber der Process länger dauert, wodurch wieder Arbeitslöhne, Brennmaterialverbrauch und Abbrand vermehrt werden. Bei der Vergleichung der Resultate aus einer grossen Anzahl von Oefen nach beiden Systemen ergibt sich ein entschiedener Vorthail bei Oefen mit starkem Zug. Der Brennstoffverbrauch ist dabei geringer, die Produktion ist um einige Tausendstel grösser, weil das bessere Eisen weniger Zeit beim Schweiessen gebraucht, die Kosten dafür haben sich vermindert, dagegen ist der Ofen wandelbarer und der Abgang etwas stärker, was sich aber bei mehr Sorgfalt im Arbeiten und gute Regelung des Luftzutritts auf den Herd vermeiden lassen wird. Bei freiem Abzug der Flamme giebt man dem Ofen zweckmässig eine 16 Meter hohe Esse.

Ed. Urbin⁴⁾ hat eine umfangreiche Abhandlung über das Puddeln von Eisen und Stahl veröffentlicht, die hauptsächlich für den Praktiker bestimmt ist. Sie umfasst die schon im vorigen Jahresbericht⁵⁾ mitgetheilte Theorie des Puddelns, ferner die physikalischen Eigenschaften der Schlacken, die Mittel zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung derselben, den Einfluss der Kohle und des Ofens auf die Arbeit etc. Die Abhandlung eignet sich nicht zum Auszuge.

Buch⁶⁾ macht Mittheilungen über die Puddelöfen und deren Herdconstruction. Nach letzterer könne man alle Puddelöfen

1) E. F. Dürre, Berg- und hüttenm. Zeit 1868 p. 11, 74, 135, 166, 183, 229, 236 u. 255.

2) Jahresbericht 1865 p. 85; 1866 p. 33; 1867 p. 43.

3) Malpas, Revue universelle 1867 XI 1 livraison p. 78; Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 52.

4) Ed. Urbin, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 179, 232, 410; 1868 p. 23, 46, 81.

5) Jahresbericht 1867 p. 63.

6) Buch, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 XII p. 540; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 356.

eintheilen in: 1) solche, bei denen alle Wände mit Luft gekühlt werden. Sie gehen sehr warm und sind deshalb besonders in Frankreich gebraucht für Roheisen aus Minetteerzen. Der Umstand, dass die Platten leicht verbrennen, kommt bei ihrer grossen Produktionsfähigkeit und dem geringen Kohlenverbrauch nicht in Betracht. 2) solche mit Wasserkühlung in der Feuer- und Fuchsbrücke. Ofendauer etwa $6\frac{1}{2}$ Monat, monatlich sind zur Reparatur etwa 350 feuerfeste Steine und 6—8 Vorder- oder Rückwandplatten von 400 bis 500 Pfd. Gewicht erforderlich. Produktion in 12 Stunden 2030 Kilogr. bei 79—80 Proc. Brennstoffaufwand. 3) solche mit ringsum gehender Wasserkühlung, besonders in den rheinisch-westphälischen Hütten für ein sehr langsam und gar gehendes Roheisen in Anwendung. Der Herd kann aus einem Stück gemacht werden, während man ihn bei den roh gehenden Eisensorten besser aus 3—4 Stücken zusammensetzt, welche einzeln ergänzt werden können, wenn sich Ansätze darauf gebildet haben. Zweckmässig giesst man ein schmiedeeisernes Rohr in das Innere der Herdkanäle ein, so dass der Gussmantel springen kann, ohne dass das Rohr lädirt wird. Ofendauer 9—10 Monate, zur Reparatur sind etwa 159 feuerfeste Steine erforderlich. Kohlenverbrauch 90 Proc., Produktion in 12 Stunden 1953 Kilogr. Auf den Saar- und Moselwerken sind die Brücken häufig durch Luft und Wasser gekühlt, was sich für Roheisen aus Minetteerzen auch gut bewährt hat.

Die Roste sind meist horizontal und etwas breiter als lang und in den Ecken abgerundet. In Frankreich giebt's auch geneigte Roste, in Schlesien Treppenroste für Grieskohlen. Eine neuerdings in Frankreich patentirte Einrichtung, wobei die Roststäbe um ihr hinteres Ende drehbar und zum Reinigen herabzulassen sind, während das Feuer vorher durch dicht aneinander liegende, über dem Rost eingeschobene Stäbe aus Flacheisen abgefangen wird — sollen 15 Proc. Brennmaterialersparung gewähren. Die Puddelofengase, zum Vorwärmen des Eisens oder zur Dampfkesselheizung dienend, entweichen entweder durch gedrückte, erst sinkende und dann steigende, oder durch fliegende, d. h. von vornherein steigende Fuchse. Erstere gestatten eine bessere Ausnutzung der Wärme und leichteres Abfliessen der Schlacke, während letztere die Decke des Herdes stark erhitzen und in den Fuchs leicht Schlackenpartieen mitgerissen werden, welche denselben verengen. Dagegen verbrauchen sie weniger feuerfestes Material. Vorwärmer, weniger in Rheinland-Westphalen, als an der Saar und Mosel üblich, gewähren grosse Zeitersparniss (10—12 statt 6—8 Chargen), Kohlenersparung (70—80 Proc. statt 125 Proc. Verbrauch vom Luppeneisen), geringere Arbeitslöhne durch vermehrte Produktion, Ersparung an feuerfestem Material und Reparaturen. Da-

gegen erfordern sie einen stärkeren Zug und somit eine besondere Esse für höchstens je 2 Oefen (statt einer gemeinschaftlichen Esse für viele Oefen), weil die durch den Vorwärmer bedingte Abkühlung durch lebhaftere Verbrennung wieder ausgeglichen werden muss. Zweckmässig ist bei Vorwärmern eine Esse für 2 Oefen von 20 Meter Höhe, 1 Meter Durchmesser und 0,7854 Qu.-Meter Querschnitt bei einfach cylindrischen Kesseln von 10—12 Meter Länge und 1,25 Meter Durchmesser mit geraden, eng anschliessenden Zügen. Am besten eignen sich Vorwärmer für schnell garendes Roheisen, z. B. Minetteisen, weshalb sie für Feinkorneisen und Puddelstahl weniger sich empfehlen. Bei Oefen mit Vorwärmern beträgt die Chargengrösse zweckmässig 450 Pfd. und zwar macht man für sehniges Eisen den Herd gross, flach und der Decke nahe, um es in möglichst dünner Schicht den Flammen darzubieten, z. B. von 26 Millimeter bei 1,5 Meter Länge, 1,8 Meter Breite in der Mitte, 0,8 Meter Breite am Feuer, 0,5 Meter Breite am Fuchs bei 15,000 Qu.-Centimeter Querschnitt des Herdes und nach Abzug des 80 Qu.-Centimeter starken Besatzes, von 11,480 Qu.-Centimeter zum Einschmelzen des Eisens. Bei Korneisen nimmt man zur Erzielung einer 30 Millimeter dicken Schicht Herde von 1,3 Meter Länge, 1,2 Meter Breite in der Mitte, 0,8 Meter Breite an der Feuerbrücke, 0,5 Meter Breite an der Fuchsbrücke, 12,565 Qu.-Centimeter ganzem Querschnitt und 9045 Qu.-Centimeter nach Abzug des 80 Qu.-Centimeter betragenden Besatzes. Tiefe des Herdes unter der Oberkante der Schaffplatte 196 Millimeter für sehniges und 256 Millimeter für Korneisen. Höhe der den Herd begrenzenden Canäle resp. 235 und 290 Millimeter. Die Schaffplatte liegt 40 Millimeter unter der Canaloberkante. Zur Vermehrung der Haltbarkeit der Oefen für einige Jahre garnirt man sie mit starken wohlverankerten Gussplatten; ein nicht garnirter Ofen muss oft schon nach 3 Monaten neu gebaut werden. Die Oefen an der Saar (deren genaue Dimensionen in unserer Quelle ausführlich angegeben sind) machen pr. 12 Stunden 9,9 Chargen oder 1950 Kilogr. bei 12,5—13,5 Proc. Abbrand und 75—82 Proc. Kohlenverbrauch; in Rheinland-Westphalen: 7—8 Chargen = 1544 Kiligr., Abbrand 12 Proc., Kohlenverbrauch 112—125 Proc., Ofendauer 8—9 Monate. Hinsichtlich des jetzigen Standes des Puddelns dürften wir noch nicht am Ziele dessen angelangt sein, was noch erreicht werden kann, und es wird vielleicht noch eine gänzliche Umwandlung des jetzigen Puddelverfahrens eintreten, sei es durch Gaspuddelöfen oder durch solche mit in den Herd eingeblasenem Wind.

Schweissöfen erfordern einen lebhaften Zug und haben einen aus feuerfestem Sand, Thon oder Steinstücken gestampften Herd. Die älteren Oefen, bei denen die Flamme über eine möglichst niedrige Feuerbrücke tritt, bestreicht die Paquete nur an ihrer oberen Seite, so

dass sie unten noch kalt sind, während sie oben verbrennen können. Die neueren Oefen mit ihren massiven Herden und Neigung des Rostes unter $38-40^{\circ}$ haben eine solche Flammenleitung, dass mehr der Herd erhitzt wird und dies gleichförmiger geschieht durch eine sehr hohe Feuerbrücke und eine sehr stark nach den Abzugscanälen der Gase zu geneigte und gewölbte Decke. Die Füchse nimmt man immer geneigt, damit die Schlacken gut abfliessen können und die Flamme besser auf den Herd einwirkt. Bei kleinen Oefen wird der Herd mit den abziehenden Gasen geheizt und es dient dann der Abzugscanal für letztere auch als solcher für die Schlacken. Sind bei sehr breiten Herden zwei Abzugscanäle für die Gase erforderlich, so giebt man dem Herd nach der Feuerbrücke zu Neigung, damit sich die Schlacken nach hier begeben und hinreichend flüssig bleiben, um unmittelbar hinter der Feuerbrücke durch einen Canal an der hintern Seite des Ofens abfliessen zu können. (Folgt in der Quelle die Mittheilung der Dimensionen für kleinere Oefen mit einem Abzugscanal und für grössere mit zwei Abzugscanälen, sowie deren Production etc.) Ein kleiner Ofen von 1,5 Meter grösster Herdbreite und 2,9 Meter Herdlänge liefert in 12 Stunden von in einer Hitze geschweisstem Eisen ohne Enden 10,000 Kilogr., in doppelter Hitze 6500 Kilogr. fertige Waaren und ein grosser Ofen von von 3,5 Meter tiefen Herdflächen 9000 Kilogr. fertige Waare. Kohlenverbrauch bei doppelt geschweisstem Eisen 57—60 Proc. der fertigen Waare mit Enden, Abbrand $11\frac{1}{2}$ —12 Proc. der Waare mit Enden. In Styringen werden Schweissöfen mit Wasserdampf geblasen und Boëtius wendet solche mit über der Feuerbrücke eintretender, durch die Wände des Feuers erhitzter Luft an.

Das Richardson'sche Puddelverfahren, über welches im vorigen Jahresbericht¹⁾ bereits berichtet wurde, findet in England immer mehr Anerkennung und Verbreitung. Vincent Day²⁾ äussert sich darüber in mehreren ausführlichen Abhandlungen wie folgt: Nach dem neuen Process ist es möglich, das Roheisen im Puddelofen mit der Schnelligkeit des Bessemer'schen Convertors in Schmiedeeisen überzuführen. Der Zusatz von Feineisen fällt weg und man arbeitet mit Roheisen allein (!). Die Gänze werden in Form von

1) Jahresbericht 1867 p. 58.

2) Vincent Day, Pract. Mechan. Journ. 1867 p. 137, 229 u. 271; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 230 u. 233; CLXXXVIII p. 41; Polyt. Centralbl. 1868 p. 461, 464 u. 899; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 228.

Uebersicht über einige der wichtigsten Resultate der abgeführten Puddelversuche.

Datum des Versuches und Nummer des Ofens	Gewicht der Charge	Sorte des eingesetzten Eisens	Zeit des Einsatzes	Zeit der Vollendung des Schmelzens	Beginn des Blasens	Beendigung des Blasens	Ziehen der ersten Luppe	Ziehen der letzten Luppe	Dauer der ganzen Charge	Ausbringen	Abbrand	Bemerkungen
30. Mai 1867. Ofen No. 17. 11. Juni 1867. Ofen No. 17.	4	Roheisen allein Desgl.	7 — 6 12	7 27 6 42	7 28 6 43	7 36 6 47	8 4 7 18	8 8 7 22	8 1 10 3	Cr., Quant. Pfund Nicht bestimmmt. 140 0	Cr., Quant. Pfund Nicht bestimmmt. 14	Drei Krücken gebraucht, um die zu starke Erhitzung derselben zu verhindern.
11. Juni 1867. Ofen No. 17, wieder ausgebessert.	4	3 Cr. Roh-eisen und 1 Centner Feineisen. Gewöhl.	7 30	8 18	1 1/2 8	6 1/2	8 35	8 40	1 10 3	2 140	1 14	Ebenso.
13. Juni 1867. Ofen No. 17.	4	Roheisen schlechterer Sorte. Ebenso.	6 5	6 35	6 35 1/2	6 43	7 16	7 20	1 15 3	2 70	1 21	Ebenso.
13. Juni 1867. Ofen No. 17 ausgebessert und wieder besetzt.	4		7 30	8 38	4 8	12 1/2	8 36	8 41	1 15 3	3 180	0 10	Fünf Krücken verbraucht.
Im Mittel	4			Durchschnittl. Dauer des Blasens 6,36 Minuten.					111,4	3 3 27,25	0 1 0,75	Die Krücken zeigen sich wenig angegriffen und werden deshalb lange halten.

Der Verf. lässt nun die Analyse des Stabeisens folgen, welches mittels des Richardson'schen Processes auf den Glasgow-Eisenwerken aus Roheisen erzeugt wurde, wie es für das ordinäre schottische Stabeisen benutzt wird.

Bestandtheile	Quadrat- eisen	Flach- eisen
Eisen	99,569	99,648
Kohlenstoff	0,035	0,031
Silicium	0,076	0,075
Schwefel	0,025	0,028
Phosphor	0,031	0,034
Mangan	Spur	Spur
	99,736	99,816

Diese Analysen wurden von Stevenson Macadam, (Prof. der Chemie am königl. Collegium der Wundärzte zu Edinburg), ausgeführt, und er bemerkt dazu: „Das von mir untersuchte Stabeisen ist auffallend frei von Verunreinigungen, namentlich von Schwefel und Phosphor, welche in verhältnissmässig nur sehr geringer Menge zugegen sind.“

Der Verf. hat wiederholt die Befürchtung aussprechen gehört, dass bei dem neuen Prozesse die Ofensohle verbrennen werde. Die Sohle wird aber, wenn man sie mit einer gehörigen Charge von Metall bedeckt erhält, nicht leiden, so lange eine für die Wirkung des injicirten Sauerstoffes hinreichende Menge von geschmolzenem Eisen vorhanden ist.

Später hat der Richardson'sche Process eine Probe von weit grösserer Bedeutung bestanden, als bei den ersten, auf den Werken der Glasgow Eisen-Compagnie abgeführten Versuchen. Während des ganzen Novembers (1867) wurde nämlich in mehreren Oefen zu Parkhead-Frischhütte mittels des Richardson'schen Processes ununterbrochen Eisen fabricirt. Vom Standpunkte des Praktikers aus lassen sich die zu Parkhead erlangten Resultate in nachstehenden Angaben zusammenfassen: Ersparung eines vollen Drittheils von der zur Ausführung des gewöhnlichen Puddelprocesses erforderlichen Zeit, weit bessere Qualität des erzeugten Eisens und höheres Ausbringen. Auf den genannten Werken, deren Besitzer die grösste Mühe verwenden, um Platten von der besten Qualität zu erzeugen, und dazu die besten Sorten von sehr grauem Roheisen (Nr. 1 *foundry pig*) mit Zusatz von $\frac{1}{8}$ an höher steigenden Mengen von Hämatit-Roheisen benutzen, nimmt das Puddeln einer Charge von 4 Centnern gewöhnlich $1\frac{3}{4}$, sehr häufig selbst 2 Stunden in Anspruch. Dieser bedeutende Zeitaufwand wird

hauptsächlich durch die lange, zwischen 35 und 45 Minuten schwankende Dauer des Einschmelzens dieser Roheisensorten bedingt, welche wesentlich Folge des grösseren Siliciumgehaltes der letzteren ist, während weissere Roheisensorten eine verhältnissmässig geringere Zeit zum Einschmelzen erfordern.

Der Verf. selbst war mehrfach Augenzeuge von Biegungs- und Bruchversuchen, welche mit Rohschienen abgeführt wurden; die letzteren wurden nicht besonders ausgewählt, und man nahm dazu solche Schienen, zu deren Produktion die *common mixture*, d. h. das auf den Werken übliche Gemenge von ordinären Roheisensorten verwendet worden war. Diese mittels des gewöhnlichen Puddelprocesses erzeugten Rohschienen wurden auf den Probirklotz gelegt, und wenige Hammerschläge reichten hin, ihre Kaltbrüchigkeit darzuthun; sie brachen leicht mitten durch und zeigten auf dem Bruche eine lose, nicht geschlossene, grob krystallinische und sehr ungleichförmige Textur. Darauf wurden Rohschienen von denselben Dimensionen, welche mittels des Richardson'schen Processes dargestellt worden waren, einer gleichen Behandlung unterworfen; jede derselben liess sich vollständig zu einem rechten Winkel biegen, wobei manche nicht einmal an der Oberfläche einen Riss zeigten; kurz, das nach dem Richardson'schen Verfahren dargestellte Eisen erwies sich ebenso zähe und rein, als das aus dem auf diesen Werken angewendeten besten Roheisengemenge erzeugte, und als es wieder so zurückgebogen wurde, dass es zerbrach, erschien es auf dem Bruche so fein krystallinisch wie Stahl. Bei der Untersuchung mit bewaffnetem Auge zeigte es ein sehr gleichmässiges Gefüge und Korn. Es ist nicht zu bezweifeln, dass dieser Process in allen Eisensfabrikationsdistrikten sehr rasch Aufnahme finden wird, womit in Schottland und auf mehreren Eisenwerken Englands bereits der Anfang gemacht worden ist.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist die, dass Ballmachen bei diesem Verfahren mehr Zeit in Anspruch nimmt, als bei dem älteren Process; jedoch scheint derselben eine sehr wichtige und auch sehr werthvolle Ursache zu Grunde zu liegen. In Folge der Injection von Sauerstoff mittels der röhrenförmigen Kratze geräth das Metall binnen wenigen Minuten ins Kochen, indem durch die Einwirkung jenes Gases auf den Kohlenstoff und das Silicium eine sehr intensive Temperatur erzeugt wird, welche jedenfalls bedeutend höher ist als die bei dem älteren Verfahren hervorgebrachte Hitze. Da alsdann die Temperatur des Ofens bis auf den bei der gewöhnlichen Methode erforderlichen Hitzegrad erniedrigt werden muss, bevor die Eisenkörnchen sich mit einander vereinigen und zusammen schweissen, so ist offenbar eine längere Zeit dazu nöthig, um den Ofen in einen für das Zusammenballen der vereinzelteten Eisenklumpen geeigneten Zustand zu bringen.

Da somit die Periode des Ballmachens längere Zeit beansprucht, so liegt sehr wahrscheinlich hierin der Grund davon, dass das Eisen, wie bereits erwähnt, weit reiner und fester ist. Gleichzeitig spricht dies zu Gunsten von Percy's Aussaigerungs- oder Ausschwitzungstheorie¹⁾, mittels welcher dieser Metallurg die Ausscheidung des Phosphors erklärt.

Ausser den im Vorstehenden angedeuteten Vorzügen des Richardson'schen Processes dürfte auch der Vortheil nicht gering anzuschlagen sein, dass die harte und schwere Arbeit des Puddlers um ein Bedeutendes vermindert und erleichtert wird. Er ist nunmehr im Stande, seine Arbeitsschicht von sechs Hitzen in acht Stunden, anstatt, wie bei der älteren Methode, in 12 bis 14 Stunden, durchzumachen, oder, wenn er dieselbe Anzahl von Stunden hindurch arbeiten will, neun Hitzen per Schicht zu machen und auf diese Weise mehr Lohn bei geringerer Anstrengung zu verdienen.

Den besten Beweis für den grossen Werth, welcher dem Richardson'schen Prozesse zugeschrieben wird, liefert die Thatsache, dass bei dem Erfinder aus dem Auslande zahlreiche Aufforderungen eingehen, sein Verfahren dort einzuführen.

Schliesslich macht der Verf. auf die Wirkung aufmerksam, welche der Richardson'sche Process auf den Preis und die Quantität des in Britannien eingeführten Materiales zur Erzeugung von Cementstahl (im Handel gewöhnlich als „Blasenstahl“ (*blistered steel*) bezeichnet) ausüben wird. Das im britischen Inselreiche zu diesem Zwecke hauptsächlich angewendete Material ist schwedisches Stabeisen, da man noch nicht im Stande gewesen ist, heimisch Eisen von der zur Cementstahlfabrikation erforderlichen Reinheit zu erzeugen. Das Richardson'sche Verfahren verspricht nun für den Cementationsprocess viel, insofern man mittels desselben aus dem ordinärsten britischen Roh-eisen ein für die Cementstahlfabrikation geeignetes Stabeisen zu produciren im Stande ist, welches reiner ist als irgend eine schwedische und jede andere bisher zu dem in Rede stehenden Zwecke aus dem Auslande eingeführte Stabeisensorte. Der Richardson'sche Process verspricht demnach für die Cementstahlfabrikation —

1) Percy nimmt an, dass während des eigentlichen Puddelns, d. h. bevor das Eisen „in die Gare tritt“, kein Phosphor abgeschieden wird, sondern dass der Phosphor mit dem Eisen verbunden bleibt, bis dieses die Form von teigigen Massen oder Flocken annimmt und in dieser Form in den flüssigen Schlacken zerstreut liegt, bevor es zu Balls vereinigt wird. Sobald in dessen letzteres stattfindet, breiten sich die oberen Theile der Balls über die Oberfläche der flüssigen Schlacken aus, und dieser Zustand bietet, wie Percy glaubt, Gelegenheit dar zur Verflüssigung oder zum Ausschwitzten etwa vorhandener Phosphoreisen-Verbindungen.

so lange dieser Zweig der hüttenmännischen Industrie überhaupt noch lebensfähig bleiben wird — nicht allein eine bedeutende Verminderung der Einkaufspreise des Stabeisens, sondern auch die Möglichkeit, aus unreinem Roheisen ein reines, für die Produktion von Blasenstahl trefflich geeignetes Material zu liefern. —

Kirk ¹⁾ construirte ein Gebläse für den Richardson'schen Process. Dieses auf Parklead-Eisenwerken zu Glasgow hergestellte Gebläse hat einen horizontalen Cylinder von 24 Z. Durchmesser und 18 Z. Hub, wobei der Kolben direkt von einer horizontalen Dampfmaschine getrieben wird. Zur Verminderung der Kolbenreibung an der unteren Cylinderhälfte ist der Kolben mit einer gusseisernen, hohlen Stange von grossem Durchmesser versehen, welche, an beiden Cylinderdeckeln durch lange Stopfbüchsen geführt, das Gewicht des Kolbens ohne Einbiegung trägt. Bei sehr grossen Maschinen ersetzt man die langen Stopfbüchsen durch Geleise mit Querhäuptern zu beiden Seiten des Kolbens. Die weite Kolbenstange dient als Luftzuführungsrohr, indem die Luft aus derselben durch eine Anzahl Oeffnungen ins Innere des Kolbens gelangt, an dessen beiden Flächen sich die Eintrittsventile befinden, die Austrittsventile aber an den Cylinderdeckeln, welche von den äusseren, mit den Stopfbüchsen versehenen Deckeln getragen werden. Den Ventilen, Scheibenventilen aus Kautschuk, dienen Messinggitter zum Sitze; Kolben und Stopfbüchse sind durch Lederstulpe geliedert. Ein den Cylinder umgebender Wassermantel nimmt die bei der Compression der Luft erzeugte Wärme auf, namentlich bei hohen Pressungen, wie sie der Richardson'sche Process erfordert. Die Maschine kann 15 Pfd. Pressung bei 120 Spielen in der Minute geben. Wegen geringen schädlichen Raumes lässt sich eine sehr hohe Windpressung erzielen und, was sich besonders bei schnell gehenden Maschinen empfiehlt, der ganze Cylinderquerschnitt kann für die Ein- und Austrittsventile benutzt werden.

Troost ²⁾ machte Mittheilung über die Darstellung von geschmolzenem reinem Eisen und ging dabei von einem Versuche aus, wobei Roheisen in einem Kalktiegel (nach dem Verfahren von Deville und Debray) in der Knallgasflamme eingeschmolzen wird; in diesem Zustande nun wird, bei vermehrtem Zuströmen von Sauerstoff zur Flamme, der Kohlenstoff, das Silicium und der Schwefel verbrannt, wodurch sich eine Schlacke bildet, die nach

1) Kirk, Engineering 1868 January p. 15; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 366.

2) Troost, Bullet. de la société d'encouragement 1867 Août p. 548; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 420; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 460; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 88; Polyt. Centralbl. 1868 p. 260.

und nach von dem Tiegelmateriale absorbirt wird; dann verbrennt der Sauerstoff einen Theil des Eisens selbst, und die Temperatur steigt so hoch, dass der zurückbleibende Eisenregulus schmilzt. Auf diese Weise erhält man weiches Eisen von sehr grosser Reinheit. Dieser leicht zu wiederholende Versuch ist jetzt Gegenstand einer technischen Untersuchung zum Behufe der Anwendung eines auf denselben zu basirenden Verfahrens im Grossen. Der Bessemerprocess lässt sich bereits als eine derartige Anwendung betrachten; allein das Tiegelmateriale gibt Silicium ab, so dass die Operation früher, als es wünschenswerth ist, unterbrochen werden muss. Indessen sind diese Schwierigkeiten nicht unüberwindlich, und es liegt aller Grund zu der Annahme vor, dass eine richtige Auffassung und eine zweckmässige Anwendung dieser Thatsachen für die Metallurgie des Eisens von grossem Nutzen sein werden.

J. Hargreaves¹⁾ sucht die Stahlschlacken und Stahlcinders zu verwerthen, namentlich diejenigen, die bei Anwendung seines Stahlprocesses mittelst Natronsalpeter sich bilden. Er benutzt sie zur Glasfabrikation, als Reinigungsmittel beim Waschen, zur Darstellung von Soda und Aetznatron.

Um den Metallverlust bei der Stabeisenfabrikation zu vermindern, insofern derselbe durch das Silicium verursacht ist, welches entweder an das Eisen chemisch gebunden oder in Form von der Luppe anhaftendem Sand zugegen ist und zu seiner Entfernung die Bildung eines Eisensilicates bedingt, sticht J. Hargreaves²⁾ (in Warrington) das Roheisen aus dem Hohofen in Betten von granulirtem oder gepulvertem Eisenstein ab. Indem das Silicium das Eisen aus letzterm aufnimmt, wird der im Allgemeinen auf 3—6 Proc. veranschlagte Eisenverlust vermieden, an Aufwand an Zeit, Arbeit und Brennmaterial beim Puddeln erspart und zugleich die Qualität des Eisens verbessert.

F. A. Paget³⁾ berichtet über eine von Saxby herrührende Methode, das Eisen durch Magnetismus auf Unterbrechung seiner Continuität durch Poren, Adern etc. zu prüfen⁴⁾. Er findet dieselbe empfehlenswerth. Der Referent Karl in München äussert seine Bedenken in Bezug auf die Brauchbarkeit derselben⁵⁾.

1) J. Hargreaves, *Mechanic's Magazine* 1868 March p. 186; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 192.

2) J. Hargreaves, *Mechanic's Magazine* 1868 January p. 86; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 479; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 775; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 158.

3) F. A. Paget, *Engineer* 1867 Novbr. p. 463; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 43; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 209.

4) *Jahresbericht* 1861 p. 37 u. 38.

5) *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 45.

L. Cailletet¹⁾ überzeugte sich, dass das Eisen, nicht nur wie Deville und Troost nachgewiesen, im stark erhitzten Zustande, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur von Wasserstoffgas durchdrungen werde.

Crawshay²⁾ sucht die Eisenschlacken auf Eisen zu verwerthen, indem er dieselben in einem Kupolofen aus Roheisen, Kalk und Thon niederschmilzt. Es sollen sich aus reichen Schlacken etwa 50 Proc. des Eisengehaltes extrahiren lassen.

C. Stahlerzeugung.

P. Tunner³⁾ schildert die Fortschritte der Stahlfabrikation, wie dieselbe auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 aufgetreten ist. Aus diesem Berichte, der noch detaillirter, namentlich was die Statistik betrifft, einen Theil des amtlichen österreichischen Berichtes⁴⁾ über die Ausstellung von 1867 bildet, folgt, dass die Stahlfabrikation in den letzten beiden Decennien ausserordentliche Fortschritte gemacht hat. Frankreich producirt nach statistischen Anzeigen, auf Zollcentner reducirt, an:

	Herd- u. Puddlings- stahl	Cäment- stahl	Guss- stahl	Bessemer- stahl	Zusammen
im Jahre 1847	6760	44,140	4440	—	25,340
" " 1857	227,350	172,056	113,134	—	512,540
" " 1867	350,000	150,000	160,000	500,000	1,160,000

Hiernach hat sich die französische Stahlerzeugung in dem letzten Jahrzehnd mehr als verdoppelt. Von 1847 bis 1857 war dieselbe ebenfalls um 500,000 Centner gewachsen, welche Zunahme hauptsächlich durch die Einführung des damals neuen Processes der Puddlingsstahlarbeit bewirkt wurde, während die Steigerung im letzten Jahrzehnd grösstentheils dem erst seit 3 bis 4 Jahren zur currenten Fabrikation gelangten Bessemeren zu verdanken ist. Das Bessemeren hat nicht allein in Frankreich, sondern noch mehr und früher in Eng-

1) L. Cailletet, Compt. rend. LXVI p. 847; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 125.

2) Crawshay, Annal. du Génie civil 1867 Août p. 538; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 249; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 333.

3) P. Tunner, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 1867 Nr. 24; Chem. Centralbl. 1868 p. 28.

4) Bericht über die Weltausstellung in Paris im Jahre 1867. Herausgegeben von dem k. k. österr. Central-Comité. Wien 1868; Lieferung IX p. 86.

land, und theilweise auch in Preussen, Schweden, Oesterreich, Belgien und Russland die Stahlerzeugung gehoben; selbst Italien hat mit der Einführung des Bessemerprocesses begonnen. Auffallend ist, dass Nordamerika mit der Einführung des Bessemerns so lange gezögert hat; dafür hat man aber im Jahre 1866 an 6 verschiedenen Orten mit der Errichtung von Bessemerhütten begonnen, von denen die Hütte zu Troy bei New-York mit einem englischen Ofen für 50 Ctr. Roheiseinsatz zu Anfang des Jahres 1867 in Betrieb kam, während man gleichzeitig auch schon mit der Errichtung zweier Oefen mit je 100 Ctr. Roheiseinsatz vorgegangen ist.

Bezüglich der technischen Ausführung des Bessemerprocesses, macht der Verf. besonders auf folgende Punkte aufmerksam: In Frankreich schmolz man anfänglich das zum Bessemern dienende Roheisen im Flammofen um, verwendet es jetzt aber meist direct aus dem Hohofen, was bekanntlich in Innerösterreich von Anfang die vorwaltende Methode war und ist. In England hat man auf den Mersey Iron and Steel Works mit Vortheil angefangen, das Umschmelzen des Roheisens statt im Flammofen im Kupofofen vorzunehmen. Endlich ist die Erzeugung von Gusswaaren aus Bessemermetall wie aus Gussstahl zu erwähnen, wovon in der preussischen und französischen Ausstellung mehrere Beispiele vorliegen. Namentlich bilden einen Hauptartikel solcher Gusswaaren Zahnräder, insbesondere sogenannte Krauseln, Kuppelungsräder bei den Walzwerken, welche von besonderer Stärke sein müssen.

Unter den österreichischen Bessemerhütten lieferte Neuberg die schönsten und instructivsten Ausstellungen, dieselbe erzeugt die sicherste und beste Qualität besonders in den weicheren Sorten des Bessemermetalls. Auch die Hütten von Heft, Turrach und Graz haben schöne Produkte auszustellen. Nächst Neuberg machte sich auf der Ausstellung namentlich die schwedische Bessemerstahlhütte zu Fagersta bemerkbar.

Nach einer ungefähren Uebersicht produciren:

England	in 15 Hütten und 52 Converters	wöchentl.	6000 Tonnen ¹⁾
Preussen	" 6 " " 22 "	" "	1460 "
Frankreich	" 6 " " 12 "	" "	880 "
Oesterreich	" 6 " " 14 "	" "	650 "
Schweden	" 7 " " 15 "	" "	530 "

In Belgien soll die einzige Bessemerhütte in Seraing bestehen, welche wöchentlich 100 Tonnen producirt. In Italien bestehen 2 Bes-

1) Da die an Bessemer zu entrichtende Patenttaxe in England pr. Ctr. 1/3 Thlr. beträgt, so erhellt daraus, dass Bessemer von seiner Erfindung eine Belohnung erntet, wie sie vor ihm vielleicht noch kein Erfinder erhalten hat.

semerhütten. Es zeigt sich hieraus, dass die Bessemerhütten von Europa eine Produktionsfähigkeit von nahezu $9\frac{1}{2}$ Millionen Zoll-Ctr. erreicht haben, wenngleich im Jahre 1866 die wirkliche Produktion nicht über 4 Millionen Ctr. betragen haben dürfte. Nahezu $\frac{2}{3}$ der Produktionsfähigkeit wie der wirklichen Erzeugung entfallen davon auf England und es ist voraus zu sehen, dass Deutschland mit diesem Riesen in der Eisenproduktion auch bezüglich des Bessemerens nur in der Qualität, aber durchaus nicht in der Billigkeit der Preise, die Concurrenz wird bestehen können.

Ausser dem Bessemeren waren auf der Pariser Ausstellung noch 2 neue Stahlprocesse repräsentirt, und zwar beide in der französischen Abtheilung. Der eine von Bérard ¹⁾ erfunden, und zu Montataire seit einiger Zeit in Versuch stehend, ist nur eine Modification und wie der Erfinder vorgiebt, eine Verbesserung des Bessemerens. Obwol der ausgestellte Stahl sehr gut war, so hält ihn der Verf. doch nur für ein zufällig gelungenes Produkt und kann nach eigener Ansicht des Processes in Montataire der Neuerung keine Zukunft zuerkennen. Viel wichtiger dagegen ist der andere, bereits in einiger Ausdehnung und seit mehr als 2 Jahren angewandte Stahlprocess von Emil Martin ²⁾. Dieser entlehnt den chemischen Vorgang von dem Uchatius'schen Verfahren der Gussstahlerzeugung, ausgeführt jedoch ohne Tiegel. Statt dessen führt Martin den Schmelzprocess in einem Gasofen mit Siemens'schen Wärmeregeneratoren durch, die bekanntlich eine so hohe Temperatur geben, dass man in verhältnissmässig kurzer Zeit und in grösseren Quantitäten nicht nur Stahl, sondern selbst Stabeisen in Tiegeln zu schmelzen im Stande ist. Auch das Stahlschmelzen ohne Tiegel ist nicht mehr neu, denn dieses ist bereits auf Veranlassung Napoleons III. 1860 und 1861 zu Montataire nicht ohne Erfolg versucht worden; allein damals sowie später an einem anderen Orte in Frankreich hat man schon fertigen Stahl, also ein kostspieligeres Material, umgeschmolzen und dabei die Qualität doch nicht gut einhalten können; wahrscheinlich hat man damals überdies keine entsprechenden Regeneratoren zur Erhitzung der Luft und der Gase angewendet. Der Verf. hält diese Martin'sche Methode gerade für die halbirten und weissen Roheisensorten in Innerösterreich und Ungarn von besonderer Wichtigkeit, umsomehr, als dieselbe im Vergleiche mit dem Bessemeren mit viel geringeren Vorauslagen und bei einer mässigeren Erzeugung vortheilhaft durchzuführen sein dürfte. Bei geeigneten Roheisensorten zwar und bei einer grösseren Erzeugung ist der Bessemerprocess dem von Martin jedenfalls vorzuziehen; allein in vielen Lo-

1) Jahresbericht 1865 p. 116.

2) Jahresbericht 1865 p. 117.

calitäten, wo das Bessemern nicht wohl anzuwenden ist, dürfte Martin's Methode am Platze sein. In der englischen Abtheilung der Ausstellung war von Burys & Comp. in Sheffield in Tiegeln geschmolzenes Stabeisen ausgestellt, welches sofort zu verschiedenen Werkzeugen, wie z. B. Schraubenschneidezeugen, verarbeitet und schliesslich durch Cämentation an der Oberfläche in Stahl verwandelt wurde. Dieser eigenthümliche Vorgang soll bezwecken, dass man ein gleichförmiges, möglichst hartes Werkzeug erhält, indem die aus hartem Gussstahle erzeugten Werkzeuge bei voller Härtung zu spröde werden.

Wie aus den vorausgeschickten Daten über das Bessemern erhellt, hat dieser Process auch in Preussen sehr bedeutende Fortschritte wenigstens in der Quantität gemacht, überhaupt hat die Stahlerzeugung in Preussen in den letzten Jahren in allen Sorten mit alleiniger Ausnahme des Herdfrischstahls, ganz ausserordentlich zugenommen. Nach der sehr instructiven Ausstellung der statistischen Daten über die Werthe der preussischen Metallproduktion hat der Werth derselben betragen im Jahre:

1860:	47 $\frac{1}{2}$	Mill. Thlr.,	davon Eisen	26	Mill.,	Stahl	3	Mill. Thlr.
1861:	49 $\frac{1}{4}$	"	"	"	24 $\frac{1}{4}$	"	5	"
1862:	56 $\frac{1}{2}$	"	"	"	28 $\frac{1}{2}$	"	5 $\frac{1}{2}$	"
1863:	61	"	"	"	30	"	7	"
1864:	71	"	"	"	33 $\frac{1}{2}$	"	13	"
1865:	79	"	"	"	35	"	15	"

Auch R. Wagner¹⁾ giebt eine kurze Darlegung des Standes der Stahlfabrikation in Paris 1867.

Knut Styffe²⁾ schildert den Bessemerprocess nach den Ergebnissen der Pariser Ausstellung von 1867. Wir theilen daraus einen Auszug mit. Der von Bessemer erfundene und nach ihm benannte Process sei ohne Widerrede die grösste Erfindung des gegenwärtigen Jahrhunderts auf dem Gebiete des Eisenhüttenwesens; dass er seit der letzten Weltindustrierausstellung in London 1862 nicht allein eine vervielfachte Verbreitung, sondern zugleich in technischer Beziehung wesentliche Verbesserungen erfahren hat, wurde von der in Rede stehenden Ausstellung auf das Ueberzeugendste dargelegt. In England finden sich bereits mindestens 17 grosse Bessemerhütten, von denen allein diejenige der Barrow-Hämatit-Stahl- und Eisen-Compagnie im Jahre 1866 per Woche 300 Tonnen Bessemermetall producirt, und welche Compagnie schon im laufenden Jahre auf wöchentlich 1000

1) R. Wagner, Technolog. Studien auf der Industrierausstellung in Paris; Leipzig 1868 p. 43—48.

2) Knut Styffe, Bericht über die neuesten Fortschritte im Eisenhüttenwesen. Bearbeitet von P. Tunner. Leipzig 1868 p. 10 u. f. (ein Auszug davon im Polyt. Centralbl. 1868 p. 1085).

Tonnen zu kommen beabsichtigt. Eine verlässliche Angabe über Englands ganze Produktion an diesem Materiale lag nach dem eigenen Geständniss des englischen Katalogs über die Pariser Ausstellung nicht vor; indessen mit vieler Wahrscheinlichkeit kann angenommen werden, dass im Jahre 1866 bereits über 100,000 Tonnen erzeugt worden sind. Auf den sechs französischen Bessemerhütten kann die Erzeugung zu 20,000 Tonnen veranschlagt werden, wovon allein bei Petin, Gaudet und Comp., bei Jackson und bei Terre Noire zusammengenommen an 15,000 Tonnen entfallen; aber auch die Produktion der französischen Bessemerhütten ist im raschen Steigen begriffen, so dass im Jahre 1867 das diesfallsige Quantum jedenfalls schon grösser war. Das Bessemeriren wird ausserdem in ausgedehntem Maasse nicht blos in Oesterreich, wo dasselbe seine grösste bisherige technische Vollständigkeit erlangt zu haben scheint, in Preussen und zu Seraing in Belgien betrieben, sondern auch bereits nach Italien, Spanien, Russland und Amerika hat sich dasselbe verbreitet.

Die zum Bessemeriren benutzten Oefen sind im Allgemeinen die schon mehrfach beschriebenen birnförmigen Sturzföfen. Sie fassen gewöhnlich 3 Tonnen; aber die in neuester Zeit gebauten Oefen sind meist grösser, so zwar, dass sie 8 bis 12 Tonnen Roheisen zu fassen vermögen. Die Kosten für die Anschaffung und Erhaltung der Apparate, wie die Arbeiten bei ihrer Benutzung, werden nämlich nicht in dem Verhältnisse grösser wie ihr Produktionsvermögen, und überdies, wenn grössere Massen auf ein Mal in Arbeit genommen werden, wird die Operation erleichtert und der Wärmeverlust durch Ableitung und Ausstrahlung verhältnissmässig vermindert, daher das gefrischte Produkt hitziger bleibt. Die Wendung der birnförmigen Oefen erfolgt mehrentheils durch Wasserdruck, welcher in ähnlicher Weise wie der Dampf in einem Dampfzylinder auf einen Piston wirkt. Zu dem Ende ist auf einer Seite der Drehungsaxe ein Zahnradsegment angebracht, in welches eine Zahnstange eingreift, die mit dem Piston in Verbindung steht.

Die Wahl des zum Bessemeriren bestimmten Roheisens wird allorts als von der grössten Wichtigkeit angesehen, und allgemein hat man sich dahin geeinigt, dass dasselbe von Schwefel und besonders von Phosphor möglichst frei sein müsse, weil namentlich von Phosphor durch den Process selbst nichts abgeschieden werden kann; dagegen aber soll das Roheisen ziemlich viel Kohle (3 bis 4 Proc.) und eine grosse Menge Silicium (1 bis 2 Proc.) enthalten. Für manche Zwecke, wie für Eisenbahnschienen, verwendet man doch bisweilen, wie z. B. zu Königshütte in Schlesien, ein Roheisen, welches bis 0,08 Proc. Phosphor enthält. Damit das Roheisen den nöthigen Kohle- und Siliciumgehalt bei seiner Darstellung im Hohofen aufnimmt, braucht man

natürlich mehr Brennmaterial als sonst, und wird der diesfallsige Unterschied bei Verwendung von Holzkohlen meist auf 20 Proc. veranschlagt. Gleichwohl kann man beim Erblasen des Bessemer-Roheisens, da man hierbei nach einem ziemlich grossen Siliciumgehalt strebt, ohne Nachtheil mit erhitztem Winde von 250° C., und selbst von mehr als 300° C. arbeiten, wie dies namentlich in England bisweilen geschieht. Von Neuberg in Steiermark hat das Roheisen und das daraus erhaltene Bessemermetall bei einer damit vorgenommenen Analyse folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

	Graues Roheisen aus Spatheisensteinen	Bessemermetall
Graphit	3,180	0,000
Kohle, chemisch gebunden	0,750	0,234
Silicium	1,960	0,033
Phosphor	0,040	0,044
Schwefel	0,018	Spur
Mangan	3,460	0,139
Kupfer	0,085	0,105
Eisen	90,507	99,445
	100,000	100,000

In England wird, wie bereits erwähnt, für den Bessemerprocess hauptsächlich das dort aus Hämatiterzen mit Koks erblasene Roheisen verwendet, von welchem Roheisen zu dem gleichen Zwecke auch viel nach dem Continente ausgeführt wird. Der Siliciumgehalt dieses Roheisens variirt angeblich zwischen 1,5 und 4,5 Proc., und dessen Phosphorgehalt soll bei 0,05 Proc. betragen. In Frankreich aber verwendet Petin Gaudet, sowie Jackson, zur Erzeugung des Bessemer-Roheisens zum grossen Theil die reichen Magneteisensteine von Algier, Sardinien und Spanien.

Das flüssige Roheisen wird in der Regel nicht direct vom Hohofen zum Bessemern gebracht, wie das in Schweden geschieht, sondern wird in Flamm- oder Cupolöfen umgeschmolzen und sofort in den Bessemerofen (Convertoir) abgestochen. Wenn das Bessemern an Orten betrieben wird, wo sich entweder gar kein Hohofen befindet, oder von den vorhandenen kein zum Bessemern taugliches Roheisen geliefert wird, ist das Umschmelzen eine absolute Nothwendigkeit, und sollte das Umschmelzen lieber in Kupol- als in Flammöfen geschehen, weil es im letzteren Falle kaum zu vermeiden ist, dass theilweise ein Raffiniren des Roheisens eintritt, also ein Theil des Kohle- und Siliciumgehaltes abgeschieden wird, welcher nach allen Erfahrungen bei dem Bessemern ein Erforderniss ist. Bei Hohöfen, welche an Ort und Stelle situirt sind und auch ein taugliches Roheisen liefern, wird mitunter dennoch zum Umschmelzen gegriffen, wenn die räumlichen Ver-

hältnisse es nicht gestatten, die Bessemer-Apparate in unmittelbarster Nähe der Hohöfen aufzustellen. Indessen bei den mechanischen Hilfsmitteln, welche uns derzeit zu Gebote stehen, kann ein Gusskessel, der mehrere Tonnen flüssiges Roheisen enthält, leicht und schnell einige 100 Fuss weit transportirt werden, ohne dass hierdurch das Roheisen in einem für das Bessemern empfindlichen Grade abgekühlt werde, oder ohne dass diese Abkühlung grösser wird, als sie in den langen Rinnen sein muss, in welchen sonst das Roheisen von den Umschmelzflämmöfen zu den Bessemer-Apparaten geleitet wird; mit Rücksicht auf diesen Umstand dürften wohl nur wenige Hohöfen eine so ungünstige Lage haben, dass das Roheisen bloss aus räumlichen Hindernissen nicht direct vom Hohofen weg zum Bessemern geholt werden könnte. Derartige Anordnungen finden sich gegenwärtig bei mehreren im Auslande in der letzten Zeit angelegten grösseren Bessemerhütten, z. B. zu Barrow in England, Terre Noire in Frankreich etc. Unmittelbar vor dem Einbringen des flüssigen Roheisens in den Bessemerofen wird in diesen oft ein nicht unbeträchtliches Quantum vorher angewärmter Stahlabfälle geschafft, welche sodann vom flüssigen Roheisen aufgelöst und sogleich mit dem Roheisen zu Gute gebracht werden. So viel Verf. in Erfahrung brachte, wird auf allen ausländischen Bessemerhütten der Process so geleitet, dass vorerst aller Kohlenstoff, oder doch mehr, als man in dem fertigen Produkte an Kohlengehalt haben will, abgeschieden, und darauf nach Umständen 2 bis 10 Proc. flüssiges Roheisen, meist Spiegeleisen, nachgetragen wird. Es muss zu dem Ende nicht nothwendig Spiegeleisen verwendet werden, sondern es lässt sich dieses ganz wohl durch ein anderes, von Unarten freies Roheisen ersetzen, wie dies thatsächlich an mehreren Orten geschieht. Nachdem dieses Roheisen nachgetragen worden ist, lässt man die ganze Masse bisweilen vom Winde nochmals durchmengen, was jedoch nur einige Secunden währen darf; allein oft wird der Stahl gleich nach Einbringung des nachgetragenen Roheisens ohne besondere Vermengung in die Stahlpfanne ausgegossen, indem man gefunden zu haben glaubt, dass er dadurch dichter wird. Dass übrigens im letzteren Falle das Produkt ziemlich ungleich werde, ist mehr als wahrscheinlich, und wurde mir auch auf einer grösseren Bessemerhütte zugestanden, wo man diesfallsige Erfahrungen hatte. Zu Neuberg in Steiermark, wie auf dem grossen französischen Stahlwerke zu Assailly bei Rive de Gier, bleibt, wenn das nachgetragene Roheisen durch den Wind während etlicher Augenblicke mit dem ganzen Metallbade vermenget und der Converter wieder so weit gesenkt worden ist, dass alle Fernöffnungen über dem Metallbade frei gelegt sind, das Ganze, je nach dessen Hitzegrade, 5 bis 10 Minuten lang ruhig stehen, damit die im Metallbade befindlichen Gase vor dem Ausgiessen des Metalles entweichen können.

Durch diesen einfachen Vorgang, der unbestreitbar besser ist, als wenn der Stahl später in der Stahlpfanne eine kürzere Zeit in Ruhe gelassen wird, gelingt es auf den genannten Hütten beinahe immer, Gussblöcke zu erhalten, welche wenigstens nahezu blasenfrei sind. Neuberg hatte in Paris mehrere Gussblöcke ausgestellt, die vollkommen blasenfrei waren, und bei meinem Besuch zu Assailly sah ich daselbst eine grosse Menge solcher Blöcke. Auf dem letztgenannten Werke hatten nämlich die zur Railserzeugung verwendeten Gussblöcke eine solche Grösse, dass jeder Block für zwei Schienen genügte. Behufs dieser Verwendung wurden die Blöcke einzeln im kalten Zustande unter einem eigenen Schlagwerke in der Mitte entzwei gebrochen, wodurch man die beste Gelegenheit hat, sich von dem grösseren oder minderen Blasenfreisein der Gussblöcke zu überzeugen. Da die bei uns angewendeten fixen Bessemeröfen nicht gestatten, die gefrischte Metallmasse für einige Zeit ruhig im Ofen stehen zu lassen, nachdem der Wind zu blasen aufgehört, so kann man unter übrigens gleichen Verhältnissen nicht so blasenfreie Blöcke erhalten, als es bei den beweglichen Öfen der Fall ist, weshalb diese letzteren nach der Ansicht des Verf. entschieden den Vorzug verdienen, obgleich sie viel theurer sind.

Wenn das Produkt zur Railserzeugung oder für andere Artikel bestimmt ist, bei denen der Härtegrad innerhalb nicht sehr enger Grenzen variiren darf, wird das Frischen oft unterbrochen, nachdem es bis zu einem gewissen Punkt fortgeschritten ist, damit man von dem kostspieligeren Spiegeleisen weniger nachzutragen braucht. Den Zeitpunkt, wann eine solche Unterbrechung geschehen muss, sucht man theils nach einer gewissen Anzahl von Wechselungen am Gebläse, theils nach den Veränderungen der Flamme zu bestimmen, und in letzterer Beziehung nimmt man zur vermeintlich schärferen Beobachtung auf einigen Hütten das Spectroskop zu Hilfe ¹⁾. Nach den bei uns mit dem Spectroskop angestellten Versuchen kann man damit wol ganz scharf den Zeitpunkt bestimmen, wann der eigentliche Frischprocess, d. h. die Kochperiode, beginnt, aber nicht, in welchem Grade das Frischen selbst fortschreitet, was natürlich das Wichtigste ist. Dass die Bestimmung nach der Zahl der Wechselungen am Gebläse kein stets sicheres Resultat geben könne, ist eine bekannte Sache. Aber auch die Beurtheilung der Flammenveränderungen, um darnach auf den Verlauf des Frischens schliessen zu können, ist sehr schwer und fordert viel Uebung, um so mehr, als die Beschaffenheit der Flamme bei der Behandlung verschiedener Roheisensorten sich sehr verschieden darstellt. Wenn man daher ein Produkt von genau bestimmtem Härtegrad erhalten will, setzt man das Frischen lieber bis zu Ende fort, bis

1) Jahresbericht 1863 p. 98; 1867 p. 79.

nahezu der ganze Kohlengehalt abgeschieden ist, und bestimmt den Härtegrad lediglich durch die am Schlusse nachzutragende Menge von flüssigem Roheisen.

Wie der Verf. schon bei einer anderen Gelegenheit geäußert hat, dünkt ihm das letztgenannte Verfahren zur Gewinnung eines bestimmten Härtegrades sicherer zu sein, als die allgemein übliche Methode, bei welcher am Schlusse kein Roheisen nachgetragen wird. Es ist allerdings zu befürchten, dass das Produkt durch die schliessliche Beigabe von Roheisen ungleich wird; wenn aber das Ganze nach dem erfolgten Zusatz von Roheisen durch den Wind nochmals vermengt wird und darauf noch 5 bis 10 Minuten im Converter ruhig stehen bleibt, bevor man zum Ausgiessen schreitet, kann man wol erwarten, dass wenigstens für die meisten Fälle der Verwendung die erforderliche Gleichförmigkeit erlangt werde. Mehrere Umstände scheinen überdies anzudeuten, dass die Blasen im Stahle, und ingleichen die sogenannte Kürze desselben, durch oxydirtes Eisen hervorgerufen oder mindestens befördert werden, welches in dem geschmolzenen Metalle eingemengt oder darin aufgelöst ist, und dass dieses oxydirte Eisen durch das zugesetzte Roheisen sogleich zerlegt wird, besonders wenn letzteres siliciumreich ist. Irgendwelche verlässliche Versuche bezüglich der Wirkung des erhitzten Windes sind meines Wissens bei dem Bessemeren bisher nirgends durchgeführt worden. Es scheint doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass man durch die Anwendung des erhitzten Windes ein Produkt von viel höherer Temperatur, und demgemäss von grösserer Leichtflüssigkeit (Düninflüssigkeit) erhalten müsse, als beim Blasen mit kaltem Winde. Möglicherweise würde man dadurch auch der Nothwendigkeit überhoben, ein so übergares, hitziges Roheisen in den Converter bringen zu müssen, daher ein in seiner Darstellung weniger kostspieliges Roheisen verwendet werden könnte. Der Winderhitzungsapparat müsste freilich ziemlich gross sein und würde demgemäss ziemlich kostspielig ausfallen.

Das Sortiren der Bessemerprodukte geschieht im Auslande in der Regel blos durch Schmiedeversuche; aber auf etlichen englischen Hütten soll doch die kalorimetrische Probe nach Eggertz mit zur Anwendung gelangen. In Neuberg werden die verschiedenen Härtegrade, welche mit den laufenden Zahlen 1 bis 7 bezeichnet sind, theils durch Schmiede-, Schweiss- und Härtingsproben, theils durch Zerreißversuche, theils schliesslich (im Falle die beiden genannten Bestimmungen nicht übereintreffen) durch chemische Bestimmung des Kohlengehalts bestimmt. Behufs der Zerreißproben werden von jeder Bessemercharge quadratische Probestangen von 8 Zoll Stärke gegossen, diese sodann zu Rundstangen von beiläufig 1 Zoll Durchmesser ausgewalzt und schliesslich, in Längen von je $1\frac{1}{2}$ Fuss, genau auf $1\frac{1}{2}$ Zoll Stärke

abgedreht, wonach durch Theilung die einzelnen Probestäbchen erhalten werden. Da Nr. I und II mit 1,5 und 1,25 Proc. Kohle unschweisbar sind und nur ausnahmsweise gemacht werden, bei allen currenten Nummern der Kohlengehalt somit 1,2 Proc. nicht übersteigt, so wächst bei den Proben die absolute Festigkeit mit dem Kohlengehalte, und man hat zu dem Ende berechnete und erfahrungsmässig zusammengestellte Tabellen, welche angeben, welchem Härtegrade oder Kohlengehalte eine gewisse absolute Festigkeit annähernd entspricht. Diese letztgenannte Methode zur Bestimmung des Härtegrades scheint dem Verf. doch umständlicher und weniger sicher als die Eggertz'sche Kohlenbestimmungsmethode¹⁾ und kann sogar irreführend werden, wenn das Auswalzen der Probestangen in sehr ungleichen Wärmegraden erfolgt. Sie gestattet ausserdem keine richtige Vergleichung mit anderen als solchen Hütten, welche mit den gleichen Rohstoffen arbeiten und ihre Probestangen auf dieselbe Weise darstellen.

Der ungleich grösste Theil des derzeit producirten Bessemermetalles wird zu Eisenbahnschienen verwendet. Weiter wird dasselbe nunmehr auch in grosser Scala zu Tyres (Randbandagen), Axen und Federn für Eisenbahnwagen, zu verschiedenen Maschinentheilen und anderen Bauconstruktionen, Kesselblechen, Schiffsblechen, Kanonen und Kanonenkugeln etc. verwendet. Das Bessemer Eisen oder der weiche Bessemerstahl hat sich als ein ausgezeichnetes Material zur Herstellung dünner Bleche erwiesen, welche verzinkt oder zur Erzeugung gepresster und vertiefter Waare verwendet werden.

Ulrich, Wiebmer und Dressler²⁾ berichten über die Fortschritte beim Bessemerprocesse in England. Wir geben aus dem eingehenden interessanten Berichte einen ausführlichen Auszug.

Der Bessemerprocess hat in den letzten fünf Jahren in England einen ausserordentlichen Aufschwung genommen und sich aus dem Stadium des Experimentirens zu einem bedeutenden Industriezweige erhoben. Mehrere der zu dessen Durchführung errichteten Etablissements, wie das von John Brown in Sheffield, von Schneider, Hannay und Comp. in Barrow, ferner dasjenige der London-North-Western-Railway-Company in Crew bei Manchester u. a. m., übertreffen schon jetzt an Grossartigkeit die meisten der bedeutendsten für die Bearbeitung des Eisens vorhandenen Werke, und andere noch unvollendete Anstalten dieser Art, wie beispielsweise die-

1) Jahresbericht 1863 p. 20.

2) Ulrich, Wiebmer u. Dressler, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem preuss. Staate, 1867 XIV p. 322; Polytechn. Centralbl. 1867 p. 1626.

jenige zu Dowlais, werden nach ihrer vollständigen Durchführung ebenso gross dastehen. Dieser Erfolg ist zunächst dem glücklichen Umstande zu verdanken, dass man nach langen vergeblichen Versuchen endlich in dem aus den massenhaft vorhandenen ausgezeichneten Rotheisensteinen in Cumberland erblasenen Roheisen ¹⁾ im eigenen Lande, das schon so überaus reich an Mineralschätzen ist, ein für den Bessemerprocess geeignetes Material entdeckt hat. Diese Rotheisensteine, deren Vorkommen bereits früher erwähnt worden ist, liefern ein von den für den Bessemerprocess besonders schädlichen Beimengungen, Phosphor und Schwefel, fast ganz freies Roheisen, das sich zugleich, ebenfalls in Folge der hierfür besonders geeigneten Beschaffenheit der Erze, durch einen hohen Kohlenstoffgehalt auszeichnet. Zwar kommen diese Erze nicht, wie dies bei den meisten anderen Eisenerzen in England der Fall ist, unmittelbar mit vortrefflichen Steinkohlen zusammen vor, und da diese, beziehentlich die Koks, — denn nur mit diesen lassen sich die Hämatite von Cumberland verschmelzen — zum Theil weit transportirt werden müssen, kommen die Gestehungskosten dieses für den Bessemerprocess geeigneten Roheisens bis auf circa 70 Sh. per Tonne, also um mehr als das Anderthalbfache höher als bei dem ordinären englischen Puddelroheisen; der vortheilhafte Einfluss, welchen die Eigenschaften dieses Roheisens auf das Gelingen des Processes ausüben, gleicht aber diese Mehrkosten reichlich aus, zumal der höchste Verkaufspreis für die vorzüglichsten Marken Bessemerroheisen — 90 Sh. per Tonne = 1 Thlr. 15 Sgr. per Ctr. — nicht viel höher ist, als bei uns der Preis eines guten Puddelroheisens. Dass die grossartige Ausdehnung des Bessemerprocesses in England zunächst und vorzugsweise dem erwähnten vortrefflichen Materialroheisen zuzuschreiben ist, wird von den englischen Bessemertechnikern selbst unumwunden anerkannt, und unter den letzteren ist darüber, dass nur mit einem Material von solcher oder ähnlicher Beschaffenheit ein brauchbares Produkt erzielt werden kann, nur eine Meinung.

Trotz der glänzenden Erfolge, welche man mit dem Bessemerprocess in England in den letzten Jahren erzielt hat, hat man aber dort noch keineswegs alle Schwierigkeiten überwunden. Selbst beim vorzüglichsten Material kommen noch viele Fehlgüsse vor, ohne dass sich dafür immer ein Grund auffinden liesse; die Qualität des Produktes bei derselben Charge häufig wechselnd, sowol in der Härte als in der Schweissbarkeit und Festigkeit; auch der Abgang ist sehr verschieden, und nicht minder verschiedenartig gestaltet sich die Einwirkung auf die feuerfesten Materialien.

1) Vergl. Greiner's Abhandlung, d. Jahresbericht p. 18.

In Bezug auf die jetzige Ausführung des Bessemerprocesses selbst ist Folgendes zu bemerken.

1) *Materialien.* a) *Roheisen.* Wie bereits erwähnt wurde, verwendet man als Hauptmaterial fast auf allen Bessemeranlagen das Hämatitroheisen von Cumberland, und zwar die beiden garsten Nummern Nr. 1 und 2.

Der Preis derselben ab Werk ist für

Nr. 1. per Tonne . . . 90 Sh.,

Nr. 2 „ „ . . . 80 „

Nr. 1 ist bedeutend grobkörniger als Nr. 2 und zeigt massenhafte Graphitausscheidungen, welche bei Nr. 2 viel geringer sind.

Bei der Beschickung für Nr. 1 werden vorzugsweise die milden Erze genommen, deren feinen Eisenrahm einige Hohofenbesitzer in Cumberland als das eigentliche Agens beim Bessemerprocesse ansehen. Im Uebrigen hängt es vom Gargange des Ofens ab, welcher Nummer man die einzelnen Abstiche, welche sämmtlich sorgfältig sortirt werden, zutheilt. Folgendes sind die Resultate mehrerer Analysen von Hämatitroheisen zum Bessemeren. Die beiden ersten Analysen sind in England, die letzteren in dem Königshütter Laboratorium ausgeführt worden:

Workington Nr. 1.

		<i>Cleator</i>
Eisen	93,33	94,21
Kohle	3,89	4,44
Silicium	2,38	1,29
Schwefel	0,01	0,01
Phosphor	Spur	0,09
Mangan	0,098	0,030
Kalk	Spur	deutl. Spur.

Workington Nr. 2.

Gesammtkohlenstoff	4,088 Proc.
Graphit	3,852 „
Chemisch gebundener Kohlenstoff	0,236 „
Silicium	2,195 „
Schwefel	0,012 „
Phosphor	0,070 „
Mangan	0,153 „
Calcium	0,062 „
Magnesium	deutl. Spur.

Das Workington-Roheisen Nr. 2 soll fast dieselbe Zusammensetzung haben, ist aber etwas weniger grobkörnig. Die genannten beiden Nummern Bessemerroheisen werden bei der Verwendung je nach dem Zwecke unter sich oder für geringere Fabrikate auch mit einem Theile anderen gutartigen Koksroheisens gemischt. Auch das letztere wird in anderen Districten grösstentheils unter Mitverwendung von Rotheisenstein aus Cumberland zu dem genannten Zwecke beson-

ders erblasen, wie dies weiter oben bereits bei dem Werke in Dowlais erwähnt wurde.

Besonders gute Mischungen für den Bessemerprocess sollen sein: Zu Schienen 50 Proc. Workington, davon $\frac{1}{3}$ Nr. 1, $\frac{2}{3}$ Nr. 2; zu Federn 50 Proc. desgl., davon $\frac{2}{3}$ Nr. 1, $\frac{1}{3}$ Nr. 2 etc.; die andere Hälfte wird von gewöhnlichem gutartigen Koksroheisen genommen, wobei es wieder wesentlich auf die Mengen der Bestandtheile in den einzelnen Eisensorten ankommt. Als eine besonders gute Mischung, die in England zu Bandagen etc. vielfach angewendet werden soll, wurde angegeben:

$\frac{2}{6}$	Workington Nr. 1,
$\frac{1}{6}$	„ Nr. 2,
$\frac{3}{6}$	Cleator.

Derartige Mittheilungen haben indess, abgesehen von dem geringen Vertrauen, was sie an sich verdienen, weil gerade diese Erfahrungen von Jedem möglichst geheim gehalten werden, auch deshalb für andere Verhältnisse nur geringen Werth, weil in jedem einzelnen Falle die Mischungsverhältnisse besonders ausprobiert werden müssen, zumal eine Menge Nebenumstände, welche in den Betriebseinrichtungen, der Manipulation etc. liegen, darauf grossen Einfluss haben.

Das Spiegeleisen wird auch in England noch grösstentheils aus dem Siegenschen bezogen. Neuerdings wird auf dem Werke von Edington und Söhnen in Glasgow angeblich mit sehr gutem Erfolge — ob auch in finanzieller Beziehung, dürfte vorläufig noch zu bezweifeln sein — auf folgende Weise nach einem Patente von Henderson ein sehr manganhaltiges Spiegeleisen dargestellt: Man mischt in fein gepulvertem Zustande die manganhaltigen Abgänge der chemischen Fabriken von der Chlorkalkbereitung mit den bei der Benutzung der Schwefelkiese zur Schwefelgewinnung fallenden Abbränden unter Zusatz von gebranntem Kalk, Kochsalz und Kohlenklein und schmilzt die Masse, nachdem dieselbe einem Röstprocesse unterworfen worden, in einem Siemens'schen Gasflammofofen ein. Der Preis des hierbei gewonnenen künstlichen Spiegeleisens richtet sich nach dem Mangangehalte, der bis auf 30 Proc. und darüber betragen soll.

b) *Feuerfestes Material.* Zum Ausfüttern der Frischbirnen wird in England fast ohne Ausnahme noch das unter dem Namen „Ganister“ bekannte Material verwendet. Ein daraus dargestelltes Futter hält bei fortgesetztem Gebrauche im günstigsten Falle bis drei Monate aus; es müssen aber regelmässige Reparaturen stattfinden, welche durch Einbringen von breiiger Masse in die noch warme Birne auf sehr einfache Weise ausgeführt werden sollen. Die aus bestem feuerfestem Thone unter Zusatz von etwa $\frac{1}{3}$ Chamotte gefertigten Düsen werden ziemlich hart bis zur beginnenden Verglasung gebrannt; ihre Dauer ist ausser-

ordentlich verschieden. Zuweilen wird schon nach der vierten Charge eine theilweise Auswechslung nothwendig, während die Düsen mitunter 12 Chargen aushalten. Der Grund hiervon liegt nur zum kleineren Theile in der Qualität der Düsen selbst, zum grösseren Theile in dem wechselnden Gange des Processes, in Folge dessen sowol die mechanische als die chemische Einwirkung auf die Düsen eine sehr verschiedene ist. Zu den Böden der Flammöfen für das Umschmelzen des Roheisens verwendet man an mehreren Orten mit sehr gutem Erfolge gepochten rothen Sandstein (Roths Todtliedendes), wodurch sowol ein dauerhafter und leicht zu reparirender Herd erzielt, als auch eine nachtheilige Einwirkung des letzteren auf die Beschaffenheit des Roheisens und dessen zu grosse Verschlackung vermieden wird.

2) *Betriebseinrichtungen.* Vorzugsweise bemerkenswerth ist die bedeutende Vergrösserung der Frischbirnen, welche man bei neueren Einrichtungen allgemein eintreten lässt. Bei John Brown in Sheffield sind bereits zwei Frischbirnen in Thätigkeit, in welchen 10 Tonnen Roheisen auf ein Mal verarbeitet werden können, so dass sich dort unter gleichzeitiger Benutzung beider Birnen Güsse bis zu 20 Tonnen herstellen lassen. In dem Erweiterungsbau der Bessemeranlage in Barrow, der überhaupt in kolossalen Verhältnissen alle übrigen übertrifft, werden 12 Birnen von ähnlichen Dimensionen aufgestellt. Auch in Dowlais beabsichtigt man bei der ferneren Erweiterung zu letzteren überzugehen. Im Uebrigen hat die Construction der Frischbirnen keine wesentliche Veränderung erfahren; nur hat man selbstredend die Zahl und den Gesamtquerschnitt der Windeinströmungsöffnungen entsprechend vermehrt. Birnen für 10 Tonnen Füllung erhalten 12 Düsen zu 13 Oeffnungen von je $\frac{3}{8}$ Zoll oberem Durchmesser. Ebenso sind in Folge der Erhöhung des auf ein Mal verarbeiteten Roheisenquantums auch die Dimensionen der Flammöfen zum Umschmelzen desselben bedeutend gestiegen. Bei allen neueren Anlagen sind die Flammöfen nach dem Patent von John Clayton in Westbromwich (1864) erbaut, mit deren Leistung man sehr zufrieden ist. Das Wesentlichste daran ist die gewölbte Form des Rostes und die Lufteinströmung von allen vier Seiten desselben. Es ist zu diesem Zwecke um den Rost ein mit Schlitzern versener gusseiserner Kasten gebildet; die Schlitzte gestatten der Luft, theils in theils über der Brennmaterialschicht einzutreten und die Verbrennung zu befördern. Zum Einschmelzen von 10 Tonnen Roheisen hat der Rost die Grösse von 5 Quadratfuss; der Herd ist bei 5 Fuss Breite 12 Fuss lang. Im Uebrigen weicht die Construction dieser Flammöfen nicht wesentlich von derjenigen der zu ähnlichen Zwecken bereits früher benutzten Oefen ab. Es ist bei denselben nur die Bildung des Gewölbes an der tiefsten Stelle bemerkenswerth, welche durch eigenthümlich geformte Steine hergestellt wird.

Bei einzelnen dieser Flammöfen hat man mit Vortheil statt einer grösseren Esse am Ende desselben mehrere kleinere kreisrunde neben einander aufgestellt, um die Flamme besser im Herde zu vertheilen.

Die Oefen zum Umschmelzen des Spiegeleisens sind den grösseren genau nachgeahmt, nur kleiner; die Herdlänge beträgt bei denselben 8 Fuss. Bei den Gebläsemaschinen in den Bessemeranlagen, den Wasserkrahnen und den Bewegungsvorrichtungen sind bemerkenswerthe neue Einrichtungen nicht wahrgenommen worden. Es verdient nur Erwähnung, dass bei sämtlichen neueren Anlagen auch das Herausziehen der Güsse und Abheben der Gussformen durch kleinere, sehr leicht bewegliche Armstrong'sche Krahne und nirgends mehr mit Krahnen für Handbewegung erfolgt, eine Einrichtung, die bei einem ununterbrochen stärkeren Betriebe sehr zweckmässig ist und bedeutende Ersparnisse an Löhnen und Beschleunigung der Arbeit mit sich bringt.

Die Gussformen erhalten immer grössere Eisenstärken, um das häufige Zerspringen zu vermeiden; bei den grösseren nimmt man die Wandungen mindestens 3 Zoll stark.

3) *Betrieb der Bessemeranlagen.* Das Einschmelzen des Roheisens erfolgt je nach dem eingesetzten Quantum in $3\frac{1}{2}$ —5 Stunden. War der Ofen kalt, so wird derselbe vor dem Einsetzen etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gut eingewärmt. Die Gänze werden sämtlich in der Nähe der Einsatzthür auf die hintere schiefe Ebene des Herdes gebracht; bei grösseren Einsätzen, welche der Ofen auf ein Mal nicht fasst, wird ein Theil erst später nachgesetzt. Der Kohlenverbrauch soll bei den patentirten Clayton'schen Flammöfen angeblich nur 800 Pfd. per Tonne eingeschmolzenes Roheisen betragen, was indessen eine etwas zu günstige Angabe zu sein scheint. Je nach der Schnelligkeit des Einschmelzens und der Hitze der Flammöfen, die beide von verschiedenen Umständen, namentlich der Witterung abhängig sind, wird entweder sofort nach Beendigung des ersteren ruhig abgestochen oder auch das Eisen eine Zeit lang im Herde stehen gelassen, um jedes Mal mit möglichst gleich hitzigem Eisen zu arbeiten. Das Anwärmen der Frischbirne, während dessen das Gebläse langsam arbeitet, erfolgt ausserordentlich gründlich, und es wird hierauf ein besonderes Gewicht gelegt. Zwischen die zum Anwärmen verwendeten kleinen Koks mengt man gegen das Ende desselben etwas Steinkohlentheer. Ob dies zum Schutze der Wandungen, zur Vermeidung einer Oxydation des Roheisens beim Einlassen oder aus anderen Gründen geschieht, konnte nicht ermittelt werden. Trotz der bedeutenden Steigerung der Roheisenquantität, welche auf ein Mal verarbeitet wird, ist die Dauer des Processes nicht länger; bei John Brown in Sheffield wurden in Gegenwart der Verf. 10 Tonnen Roheisen binnen $12\frac{1}{2}$ Minuten gefrischt. Wie bereits oben erwähnt, vermehrt man mit dem Roheisenquantum auch die Zahl der Düsenöffnungen, in-

dem man gleichzeitig durch überschüssige Gebläsekraft dafür sorgt, den Process durch Steigerung der Windpressung nöthigenfalls beschleunigen zu können. Besondere Eigenthümlichkeiten beim Frischen selbst sind nicht wahrgenommen worden; es ist in dieser Hinsicht nur zu erwähnen, dass in neuerer Zeit auch in England nicht immer eine vollständige Entkohlung des Roheisens vor dem Einlassen des Spiegeleisens bewirkt wird, sondern diese nur erfolgt, wenn die Qualität des Materials oder des darzustellenden Produkts es durchaus erfordert, während man, wenn letztere es zulässig machen, sich mit einer theilweisen Entkohlung begnügt und dadurch den Abbrand und das Spiegeleisenquantum vermindert. Begreiflicher Weise erfordert die Unterbrechung des Processes vor der vollständigen Entkohlung eine verdoppelte Aufmerksamkeit, und dieselbe lässt sich nur dann ohne Nachtheil anwenden, wenn das Verhalten des Materialroheisens ganz genau bekannt ist. Ob die Entkohlung eine vollständige war, ergiebt sich sofort beim Einlassen des Spiegeleisens, indem nur in diesem Falle eine heftige Kohlenoxydgas-Entwicklung eintritt. Ein nochmaliges Durchlassen von Wind nach dem Einlassen des Spiegeleisens findet bei regelmässigem Verlaufe des Processes nicht statt. Dagegen lässt man nach Umständen das Metall nach Beendigung des Processes noch eine längere oder kürzere Zeit in der Birne stehen, ehe mit dem Gusse begonnen wird. Auch die Zeitdauer dieser Periode ist vom Verlaufe des Processes abhängig; man bezweckt durch das Stehenlassen dichtere Güsse zu erzielen.

Die *Manipulation des Giessens* ist auf den verschiedenen Werken abweichend; auf einigen erfolgt das Füllen der Coquillen ununterbrochen in starkem Strahle, auf anderen wird letzterer durch Schliessen des Ventils öfter unterbrochen. In letzterem Falle ist das Bestreben dahin gerichtet, das Niveau des flüssigen Metalls, wenn dieses stark steigt, auf einer bestimmten Höhe zu fixiren, und man lässt immer erst wieder neues hinzu, wenn die Masse unter das durch eine Marke im Innern der Coquille bezeichnete Niveau gesunken ist. Namentlich gegen den Schluss der Füllung einer Coquille wird diese Vorsicht beobachtet, und dieselbe soll ausserordentlich zur Erlangung dichter Güsse beitragen. Hierfür spricht allerdings, dass die auf solche Weise hergestellten Güsse keine so grosse Neigung zum Aufkochen mehr verrathen, indem selbst bei ganz langsamem Verschluss der Coquillen kein nachträgliches Steigen der Güsse bemerkbar war. Zum Ausstreichen der Coquillen wendet man dünnen Brei von gelöschtem Kalk an. Bei vollem Betriebe werden gewöhnlich in derselben Birne täglich vier Chargen gemacht; man würde deren noch viel mehr machen können, wenn in den vorhandenen Flammöfen schneller eingeschmolzen werden könnte. Nachts wird in der Regel nicht gearbeitet, weil die ausser-

ordentliche Aufmerksamkeit, welche die Leitung des Processes erfordert, bei Nachtschichten nicht vorhanden ist. Die Angaben über die Betriebsresultate selbst weichen ausserordentlich von einander ab. Während man auf einigen Werken mit einem durchschnittlichen Abbrande von höchstens 15 Proc. auszukommen vorgiebt, gesteht man auf anderen unumwunden ein, dass ein durchschnittliches Ausbringen von 75 Proc., also ein Abbrand von 25 Proc., als sehr günstig angenommen werden müsse. Ebenso verschieden sind die Angaben über die zulässige Menge schädlicher Beimengungen im Roheisen, Angaben, welche zum Theil unter einander und mit eigenen Erfahrungen im Widerspruche stehen, weshalb auch von einer speciellen Aufzählung derartiger Mittheilungen Abstand genommen wird. Es wird für vortheilhaft gehalten, die einzelnen Güsse möglichst gross herzustellen, weil dieselben dadurch dichter werden und gleichzeitig der Abgang vermindert wird. Bei der Fabrikation von Schienen und Tyres, den Hauptartikeln, welche aus Bessemermetall hergestellt werden, pflegt man die Ingots so gross zu machen, dass dieselben zu zwei bis drei Stücken ausreichen. Eine sofortige Weiterbearbeitung der noch rothwarmen Güsse findet der Regel nach nicht statt; dies lässt sich mit einer sorgfältigen Sortirung und einer ungestörten Fabrikation nur schwer vereinigen. Selbst da, wo die sofortige Weiterverarbeitung angeblich stattfindet, ist man trotzdem genöthigt, die Güsse vor dem Wiedereinsetzen in die Schweissöfen grösstentheils erkalten zu lassen. Die Güsse haben im Querschnitte fast überall die Form eines an den Ecken abgestumpften Quadrats; nur in Barrow sahen die Verf. runde Güsse; der angebliche Vortheil einer grösseren Dichtigkeit der letzteren dürfte durch die Schwierigkeit des Abschmiedens reichlich aufgewogen werden.

4) *Weitere Verarbeitung der Bessemergüsse.* Wie bereits erwähnt, sind es hauptsächlich Eisenbahnschienen und Tyres, für welche der Bessemerbetrieb in das Stadium einer regelrechten Fabrikation gekommen ist. Es werden zwar auch vielfach andere Artikel, insbesondere Bleche, Wellen, namentlich sehr schwere Schiffswellen, ferner Kanonenkugeln, aus Bessemerstahl hergestellt; auch geht man damit um, Kanonenrohre in grösserem Maassstabe daraus darzustellen; die letzteren Gegenstände bilden aber noch nirgends einen vorherrschenden Fabrikationsartikel. Bei der Fabrikation von Schienen und Tyres sind zwei wesentlich verschiedene Methoden zu unterscheiden, und zwar diejenige, wo dem Auswalzen ein starkes Ausschmieden vorhergeht, und diejenige, bei welcher die Güsse ohne alle vorherige Ausschmiedung ausgewalzt werden. Die letztere Methode, welche auch bereits seit längerer Zeit in dem Walzwerke bei Graz in Steiermark ausgeübt wird, scheint sich mehr und mehr Bahn zu brechen; unstreitig würde das regelmässige Gelingen der Darstellung brauchbarer Produkte aus

Bessemerstahl ohne Schmiedung der ganzen Fabrikation einen ausserordentlichen Impuls geben und eine so erhebliche Ermässigung der Selbstkosten zu Wege bringen, dass damit die Rentabilitätsfrage auch unter weniger günstigen Umständen als definitiv entschieden angesehen werden könnte.

Darf man den anscheinend durchaus zuverlässigen Mittheilungen des sehr intelligenten, auf deutschen Anstalten wissenschaftlich gebildeten Leiters der Bessemeranlage in Dowlais, wo vorzugsweise die Fabrikation von Schienen aus Bessemerstahl ohne Schmiedung stattfindet, Glauben schenken, so hat letztere bei sorgfältiger Leitung des Processes selbst durchaus keine Schwierigkeiten; im Gegentheil soll die Qualität der Schienen, deren Güsse nur in starken Walzwerken tüchtig vorgestreckt sind, eine mindestens ebenso gute als die der geschmiedeten sein. Die ersteren haben den strengsten Anforderungen in Bezug auf Dichtigkeit, Festigkeit und Elasticität entsprochen. Bei der Probe wurden mit einem Fallklotz von 1800 Pfd. zuletzt aus einer Höhe von 25 Fuss bei einer Freilage der Schiene von $34\frac{1}{2}$ Z. Schläge auf dieselbe gegeben, wo bei zahlreichen Proben die Schienen mit wenigen Ausnahmen vollständig unbeschädigt blieben, trotz einer Durchbiegung von $1\frac{1}{2}$ Zoll. In Dowlais werden daher die Güsse zu Schienen aus Bessemerstahl nur dann geschmiedet, wenn dies in den Lieferungsbedingungen ausdrücklich verlangt wird. Das Vorstrecken erfolgt in einem Dreiwälzengerüst (*Blooming-mill*) in drei bis vier Kalibern, wobei man die Güsse bis auf 6 Quadratzoll herunter drückt. Nach dem Vorstrecken werden die Güsse in elf Kalibern, wovon sechs in dem weiter unten näher beschriebenen Vierwälzengerüste liegen und worunter sich nur ein Stauchkaliber befindet, in einer Hitze zur fertigen Schiene ausgewalzt. Zum Wärmen der vorgestreckten Stücke hat man sehr breite Schweissöfen (Doppelschweissöfen), welche durch Vereinigung zweier neben einander liegenden einfachen hergestellt sind. Auf den Bessemerwerken von John Brown in Sheffield, Schneider, Hannay und Comp. in Barrow u. a. werden sämmtliche Güsse bis auf 6 Quadratzoll vorgeschmiedet; trotzdem erfordern dieselben aber beim Auswalzen zwei Hitzen und gehen nach Passiren des dritten und vierten Kalibers wieder in den Ofen zurück. Es liegt auf der Hand, dass hierdurch die Selbstkosten im Vergleich zu denjenigen in Dowlais sehr bedeutend gesteigert werden müssen. Der zur Schienenfabrikation verwendete Stahl hat einen durchschnittlichen Kohlenstoffgehalt von 0,72 bis 0,75. Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen über den Bessemerprocess dürfte eine kurze Beschreibung des auf den Victoriawerken bei Ebbw-Vale in Süd-wales in Ausübung befindlichen Parry'schen Processes aus eigener Anschauung von Interesse sein. Es sind dazu vier Birnen in der Grösse wie die älteren

kleineren Bessemerapparate, aber feststehend, vorhanden. Der Wind strömt in jede Birne am Boden seitwärts aus 15 bis $1\frac{1}{2}$ zölligen Oeffnungen mit 10 bis 15 Pfd. Pressung ein. Es werden 25 bis 30 Ctr. auf ein Mal verarbeitet; die durchschnittliche Zeitdauer des Processes beträgt 8 Minuten. Vor dem Einlassen des flüssigen Metalls aus dem Cupulofen in die Birne wird aus einem kleinen, neben jeder Birne stehenden, mit Kokes betriebenen Gsgenerator so lange Gas in die Birne geleitet, bis dieselbe im Innern weisswarm geworden ist; dieser hohe Hitzegrad ist nothwendig, weil das bereits sehr kohlenstoffarme Metall sehr dickflüssig ist und in einer weniger warmen Birne leicht einfrieren würde. Zu jeder Birne gehört ein auf höherer Sohle stehender Cupulofen, dessen Abstich der Birne zugewendet und welcher an der hinteren Seite mit einem Schlackenabfluss versehen ist. Von den zwei seitlichen, etwa 2 Zoll weiten Düsen, welche 7 bis 8 Zoll in der Form zurück liegen, hat die eine eine genau horizontale Lage, während die andere ea. 45° nach unten sticht. Das Rohmaterial besteht in Rohschienen, welche angeblich aus gewöhnlichem gutartigen Roheisen, nicht Hämatiteisen, dargestellt werden; dieselben werden in Stücken von 3 bis 4 Zoll Länge, 4 Zoll Breite und $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke in Cupulöfen aufgegeben. Man wählt das Verhältniss so, dass das Eisen im Cupulofen einen Kohlenstoffgehalt bis zu 2 Proc. aufnimmt; man regulirt dieses Verhältniss theils durch Veränderung in der Höhe des Satzes, theils durch zeitweisen Zusatz von Roheisen. Nach Mittheilung des Betriebsbeamten soll der Abgang im Cupulofen und der Birne zusammen nur 11 bis 12 Proc. betragen; die Richtigkeit dieser Mittheilung muss aber sehr bezweifelt werden. Die Birne hat am Boden einen Abstich, wie beim Cupulofen, aus welchem der Stahl in eine mit zwei Giessöffnungen versehene Pfanne fliesst. Die Coquillen stehen unterhalb der Sohle, auf welcher die Birnen placirt sind, auf einem Wagen, der sich in einem überwölbten Raume befindet, von wo aus derselbe auf einer Schienenbahn direct ins Freie gebracht werden kann. Man giesst immer aus beiden Oeffnungen der Giesspfannen zugleich, so dass stets zwei Coquillen gefüllt werden; ist dies geschehen, so wird der Wagen, auf dem jedes Mal sechs Coquillen stehen, so weit vorgeführt, dass das nächste Paar unter die Giessöffnungen gelangt. Auch bei dem P a r r y'schen Processe wird der richtige Gehalt des Stahls an Kohlenstoff durch Zusatz von Spiegeleisen bewirkt. Man setzt in der Regel bei jeder Charge etwa 10 Proc. Spiegeleisen zu, welches in einem mit den Birnen auf gleicher Sohle stehenden kleinen Patentflamofen eingeschmolzen und vor dem Abstechen des Stahls in einer Giesskelle in die Giesspfanne getragen wird, in der es sich unter starkem Aufkochen während des Abstechens mit dem Stahle mengt. Die Birnen sind mit guten feuerfesten Ziegeln ausgemauert. Beim Ver-

schmelzen der Rohschienen im Copolofen wird zur Bildung einer flüssigen Schlacke Kalk zugesetzt. Die Schlacke hat das Ansehen einer Hohofenrohschlacke.

Die Güsse vom Parry'schen Process werden zur Zeit fast ausschliesslich zu Stahlschienen verwendet. Man streckt dieselben unter einem sehr leichten, nur etwa 60 Ctr. schweren Dampfhammer bis auf 6 Quadratzoll vor und walzt sie alsdann in dreizehn Kalibern, worunter sich drei Quadratvorkaliber, aber keine Stauchkaliber befinden, in einer Hitze zu fertigen Schienen aus. Die Walzen gehen verhältnissmässig langsam und machen nur 45 Umgänge, so dass bei der nur mässigen Hitze, welche den Güssen gegeben werden kann, das Aushalten derselben bis zum Fertigwalzen etwas auffallend ist; es scheint hier derselbe Umstand wie beim Vorwalzen der Bessemerschienen wirksam zu sein; bei letzteren ist ebenfalls bei scheinbar geringer Hitze eine bedeutende Streckung möglich, was sich nur dadurch erklären lässt, dass in Folge der ausserordentlichen Dichtigkeit des Materials dasselbe bei dem starken Druck, welchem es ausgesetzt wird, eine erhebliche Temperatursteigerung erfährt, welche die Abkühlung während des Walzens ausgleicht. Beim Walzen der Schienen von Parrymetall werden die letzten Fertigkaliber bei jedem Durchgange mit Steinkohlentheer bestrichen, wodurch das Durchgehen erleichtert und Walzenbruch verhindert wird. Die bei der Anwesenheit der Verf. in Ebbw-Wale gewalzten Stahlschienen nach französischem Profil enthielten ziemlich viel Ausschuss, und es war überhaupt der Gesamteindruck der Fabrication kein günstiger. Der Herd der Schienenschweissofen war sehr wenig geneigt, dieselben hatten ein sehr stark nach hinten abfallendes Gewölbe und arbeiteten mit sehr rauchiger Flamme; es wurden gleichzeitig sechs Packete gesetzt. —

B. Pfeiffer¹⁾ macht Mittheilungen über das Bessemern in Neuberg²⁾. Um von dem zuweilen ungleichmässigen Ofengange, welcher ein weniger graues Eisen liefern kann, unabhängig zu sein, bläst man nach Stockher's patentirtem Verfahren Kohlenstaub³⁾ in die Bessemerretorte ein. Man trägt in einen auf der Windleitungs-

1) B. Pfeiffer, Verhandl. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1867 No. 17 p. 380; Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 121; Polyt. Centralbl. 1868 p. 491.

2) Im *Engineer*, 1868 April p. 268 (daraus in *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 475) findet sich eine ausführliche Schilderung des Bessemerprocesses in Oberschlesien und zu Witkowitz in Mähren.

3) Zu gleichem Zweck, zur Kohlung und Reinigung des Roheisens, hat Ramsbottom laut Patents vom 12. Dec. 1864 und später M. Mühlig vorgeschlagen, Leuchtgas in den Bessemerofen einzublasen. Versuche damit sollen in Hörde nicht befriedigend ausgefallen sein. Auch hat M.

röhre aufgestellten Blecheylinder 50—60 Pfd. Kohlenstaub, die bei lichterem Roheisen und wenig hitzigem Gange in der ersten Periode in die Windleitung gebracht und dann vom Winde mit in die Retorte gerissen werden, woselbst sich ihre Einwirkung an dem Heller- und Intensivwerden der Flamme zeigt. Nichthitzen Schlacken setzt man wol zur Erzielung einer flüssigeren Schlacke etwa 8 Pfd. Kochsalz zu, auch wendet man bei solchen, wie bemerkt, Kohlenstaub mit Vortheil an. Bei hitzigen Chargen setzt man zur Verwerthung von Stahlabfällen diese bei Beginn der Frischperiode vor dem sogenannten falschen Siebener zu. Hierunter versteht man eine kurz vor dem Beginn der 3. Periode eintretende Erscheinung, welche sich durch das Kurzwerden oder völlige Verschwinden der Flamme charakterisirt, als wenn die 3. Periode beendet und zu Nr. VII. Alles schon entkohlt wäre, während doch das Produkt jetzt der Nummer II. oder III. entsprechen dürfte. Die Flamme erscheint dann wieder, hält bis zum abermaligen Verschwinden nach der 3. Periode (beim Blasen von Nr. VII.) an, woher der Name dieser erwünschten Erscheinung, weil sie bei hitzigen Chargen den Anfang der 3. Periode bestimmt fixirt. So lange der falsche Siebener andauert, lassen sich im Spectralapparat keine Kohlenoxydgaslinien wahrnehmen und dament in Neuberg nicht, wie in Graz, bis zur vollständigen Entkohlung bläst, so würde die Spectralanalyse nur bei Darstellung eines weichen Siebeners von Werth sein, ausser wenn man auf englische Art mit Nachtragen von Spiegeleisen, somit bei höheren Erzeugungskosten frischen wollte.

Den guten Namen seiner Produkte verdankt Neuberg hauptsächlich einer gewissenhaften Sortirung und der möglichsten Verarbeitung eines tiefgrauen Roheisens, welches besonders für härtere Nummern eine gute Qualität ermöglicht. Man erhält nämlich 88,5 Proc. der Gussblöcke erster Qualität, 8 Proc. zweiter und 3,5 Proc. dritter Qualität. Man bekommt aber auch pro Ctr. Eisenblock 8 fl. 50 kr. Im Jahre 1866 erhielt man bei 607 Chargen (36816,40 Ctr. Roheisen) 83,36 Proc. Gussblöcke; hierbei waren 1,96 Proc. Schaalen, 0,78 Proc. Auswurf und 0,81 Proc. Kamineisen mit 12,27 Proc. Kalo. Im vierten Quartale 1867 hat man 87 Proc. Blöcke bei nur 9 Proc. Kalo erhalten.

Um beim Bessemerprocess den Schwefel und Phosphor aus dem Eisen zu entfernen will I. F. Bennet in Pittsburg ¹⁾ (Penn-

Mühlig empfohlen, Salmiakpulver mit dem Windstrom in das flüssige Bessemermetall zu führen, dessen Bestandtheile, Chlor und Wasserstoff, im Entstehungsmomente zur Entfernung der Unreinigkeiten beitragen sollen.

1) J. F. Bennet, Scientific American vom 18. April 1868; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 479; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1122; Deutsche Industriezeit p. 408.

sylvanien) (Patent in den Verein. Staaten) nachdem das Durchleiten von Luft beendet ist, eine kurze Zeit lang, durchschnittlich etwa $\frac{1}{2}$ Minute, Kohlensäure durch das Eisen leiten. Es soll dabei der Schwefel und Phosphor der Kohlensäure Sauerstoff entziehen, erstere in schweflige Säure, letzterer in phosphorige und unterphosphorige Säure übergehen, während andernseits Kohlenstoff abgeschieden wird. Um letztern zu entfernen, leitet man dann noch etwa 15 Secunden lang Luft durch das Metall.

Sharp und Webb¹⁾ liessen sich einen verbesserten Bessemer-Apparat (für England) patentiren. Die Verbesserungen beziehen sich hauptsächlich auf folgende Punkte: 1) Allgemeine Anordnung und Lage des Converters. 2) Verbesserter Bewegungsmechanismus, um die Converter um ihre Axen zu drehen. 3) Verbesserte Konstruktion des Giesskesselkrahns und seine Bewegung. 4) Anbringen eines Arretirapparates an dem Hebel, welcher vom Standpunkte des Beschauers aus das Wenden des Converters regulirt. Die erste Verbesserung besteht darin, dass die Axen des Converters nicht zusammenfallen, sondern sich schneiden und die Apparate deshalb weniger Platz beanspruchen und näher zusammengedrückt werden können, als wenn sie sich gerade gegenüber stehen. Die zweite Verbesserung liegt im Ersatz der hydraulischen Bewegung der Converter durch Dampfmaschinenkraft, da bei dem ersten Arrangement ein Rohrbruch sehr gefährlich werden kann. Zu diesem Behufe übertragen 2 schrägliegende kleine Maschinen, welche an einer gekröpften Welle vereinigt sind, ihre Bewegung mittelst Vorgelege einer zweiten Welle, die wiederum ihre Bewegung und zwar mit einer Schnecke an ein grosses Schneckenrad auf dem Converterzapfen abgibt. Durch entsprechende Verlängerung der zweiten Welle, welche die Schnecke trägt, ist es möglich, den ganzen Dampfmechanismus ausserhalb des Gebäudes zu verlegen und die Maschinentheile eben so vor den Wirkungen des Funken-sprühens zu schützen, als dieses bis jetzt bei den hydraulischen Motoren, welche mit einer langen Zahnstange arbeiteten, der Fall ist. Die dritte Verbesserung besteht darin, dass dem hydraulischen Krah (zum Tragen der Giesspfanne) kein Gegengewicht gegeben wird, sondern durch eine in dem starken Gerüst, das die Bühne des Beobachters trägt, angebrachte Führung. Vermittelst eines Gewindes, welches auf dem durch die Führungsbüchse des Gerüsts gehenden Stamme des Krahns eingeschnitten ist und einer in der Nuth eines Rades eingelassenen starken Mutter wird die Krahnsäule aufgezogen, indem man eine Kurbelbewegung durch conische Getriebe oder durch Schnecken auf das Rad

1) Sharp und Webb, *Mechanics Magazine* 1867 Dec. p. 408; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 325; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1868 p. 92.

einwirken lässt. Eine Nuth an der Krahnsäule verhindert deren Drehung, wenn nur die Hebung beabsichtigt wird. Bei Anwendung von hydraulischer Bewegung fällt natürlich dieser Mechanismus fort und wird durch den üblichen ersetzt. Die Drehung des Armes um den Stamm wird auch durch ein Schneckenrad mit Schnecke besorgt. Die vierte Verbesserung besteht in einer Vorrichtung, welche das Aus- und Einklinken der Hebel bewerkstelligt, mittelst deren man vom Standpunkt der Beobachter aus das Kippen und Wenden des Converters veranlasst. Die Vorrichtung ähnelt den für Eisenbahnsignale und Schienenstellungen üblichen und ist gleichzeitig so angeordnet, dass der gefüllte Converter nicht gewendet werden kann, ehe nicht die Lufteinlässe geöffnet sind. Beide Ventile, d. h. Dampfeinlass- und Lufteinlassventil, resp. ihre Hebel, sind mit einer Stange so verbunden, dass sie nicht einzeln spielen können. Eine flüchtige Zeichnung sämtlicher Verbesserungen, doch schwer verständlich, giebt die Originalmittheilung, auf welche wir verweisen.

Die Verfahren zur Fabrikation von Stahl von Martin und Bérard, die im vorigen Jahresbericht von P. Tunner¹⁾ kurz geschildert wurden, sind nun von Vincent Day²⁾ eingehend beschrieben worden.³⁾ Wir geben daraus einen gedrängten Auszug. Der erste von den Processen, welche in neuester Zeit in Frankreich zur Ueberwindung der mit dem Bessemern noch verbundenen Schwierigkeiten, namentlich zur Beseitigung des Schwefels und Phosphors, in Aufnahme kamen, ist der von Emil und Peter Martin angewendete, (welcher, wie R. Wagner⁴⁾ bemerkt, nichts als eine Erweiterung der Methode der Darstellung des Uchatiusstahles⁵⁾ ist). Nach diesem Verfahren wird eine Roheisencharge in einem mit muldenförmiger Sohle versehenen Siemens'schen Ofen oder auch zunächst in einem Cupolofen eingeschmolzen und hernach in den Siemens'schen Ofen abgestochen; dann unterwirft man das Roheisen ungefähr 30 Minuten lang der Einwirkung einer hohen Temperatur und setzt hierauf ein gewisses Quantum Stabeisen, Bruchstahl, altes Schmiedeeisen, Eisenstein oder ein Gemenge von allen oder nur einigen dieser

1) Jahresbericht 1867 p. 80 u. 83; vergl. ferner P. Tunner, Polyt. Centralbl. 1868 p. 751.

2) Vincent Day, Pract. Mechanics Journ. 1867 p. 235; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 226; Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 p. 209; Polyt. Centralbl. 1868 p. 532.

3) Auch Goldenberg giebt in den *Rapports du Jury international* Paris 1868 Tome V p. 301 u. 321 eine Beschreibung des Verfahrens von Martin und Bérard.

4) R. Wagner, Technolog. Studien in Paris 1867, Leipzig 1868 p. 47.

5) Jahresbericht 1856 p. 24; 1857 p. 32; 1859 p. 46; 1864 p. 88.

Substanzen zu, nachdem dieselben vorher zum Rothglühen erhitzt worden sind, damit der Ofen sich nicht zu stark abkühlt. Dieser Zusatz wird in Chargen von etwa 2 Ctrn. in Zwischenräumen gemacht, welche von der Dauer einer halben Stunde bis zu der von ungefähr sechs Stunden variiren; gegen Ende wird die Temperatur so hoch getrieben, als der Ofen es gestattet.

Aus dieser kurzen Beschreibung ergibt sich, dass das Verfahren in theoretischer Beziehung dem Bessemerprocesse entspricht; doch wird zur Umwandlung in Stahl ein anderes System befolgt. Bessemer entkohlt zunächst das Eisen vollständig und sehr rasch, und kohlt es dann wieder durch Zusatz der hinreichenden Menge Spiegeleisen, um Stahl von der gewünschten Qualität zu erzeugen. Ungeachtet aller Vorzüge jedoch, welche dem Bessemerverfahren eigen sind, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, bei demselben Schmiedeeisenabfälle in der Birne (dem Umwandlungsgefäss) in entsprechender Menge verwenden zu können. Wenn man in Erwägung zieht, dass viele grossen Eisenbahnlinien ihre alten gewalzten Eisenschienen durch solche aus Bessemerstahl ersetzen, dass ferner unsere Maschinenbauer jetzt zu allen wichtigeren Theilen der Maschinen Stahl anwenden und die aus Schmiedeeisen angefertigten Theile älterer Maschinen durch solche aus Bessemerstahl bestehende ersetzen, so kann man sich eine ungefähre Vorstellung machen, zu welcher mächtigen Grösse die Vorräthe von altem Schmiedeeisen sich rasch anhäufen werden, wenn nicht bald Mittel zur Benutzung entsprechender Mengen dieses Materials in der Bessemer'schen Birne aufgefunden werden. Denn es ist in der That nöthig, mit den vorhandenen, aus Stabeisen angefertigten Stücken unmittelbar Bessemermetall darstellen zu können, ohne dieses Stabeisen erst wieder in Gusseisen verwandeln zu müssen. Bekanntlich sind der Charge in der Birne niemals über 30 Proc. Schmiedeeisenabfälle zugesetzt worden, und selbst dies war immer nur schwierig auszuführen, und würde überhaupt gar nicht ausführbar gewesen sein, wenn nicht die Abfälle (oder alten Schienen) vorher erst zur Schweisshitze erhitzt worden wären. In derartigen Fällen brachte man die weissglühenden alten Schienen in die Birne und stach sofort die Roheisencharge (dunkelgraues, aus Hämatit erblasenes Roheisen) ab, so dass sie auf die Schienen floss. Bei dem Martin'schen Processe dagegen, welcher sich als ein langsam auszuführendes Bessemerverfahren charakterisiren lässt, kann man nach Angabe der Erfinder mit Leichtigkeit 66,6 Proc. alte Schienen zu 33,3 Proc. Roheisen hinzusetzen. Aus dem Vorstehenden folgt, dass mittels des Martin'schen Verfahrens durch zweckmässige Abänderung der Mengen des dem Roheisen zuzusetzenden Schmiedeeisens ebenso mannigfaltige Metallsorten erzeugt werden können, als mittels des Bessemerprocesses. Die Herren Martin haben auch

wirklich dieselben Reihen von Stahlsorten mit verschiedenem Kohlenstoffgehalte mittels des von ihnen erfundenen Verfahrens erzeugt, ebenso auch Werkzeugstahl von ausgezeichneter Qualität, ferner weichen Stahl (*homogeneous metal*) und die weichsten Sorten von entkohltem Eisen (hämmerbares Gusseisen, *fer fondu*). Ausserdem liefern sie ein „gemischtes Metall,“ halb Gusseisen, halb Stahl, dem von Bessemer zu Hammer- und Amboshahnen verwendeten Produkte entsprechend. Um den Zeitpunkt, in welchem das im Ofen befindliche Metall die erforderliche Beschaffenheit erlangt hat, richtig erfassen zu können, muss man es von Zeit zu Zeit einer sorgfältigen mechanischen Probe unterwerfen, indem man kleine Mengen desselben ausschöpft, Zainformen giesst und die erhaltenen Zaine nach dem Erkalten unter dem Hammer prüft.

Das Martin'sche Verfahren ist gegenwärtig, ausser auf dem den Erfindern gehörenden Werke zu Sireuil, auch in Creusot, auf der Hütte der Herren Verdiet zu Firmini im Loiredépartement, sowie auf mehreren anderen Werken des Festlandes in Anwendung; die mittels desselben erzielten Resultate werden dort als sehr vorthellhaft betrachtet, sowohl in Bezug auf die Qualität des Stahles, als auf die Wohlfeilheit des Processes. Der Verf. bemerkt noch, dass ein von den Erfindern angestrebtes Ziel auch das war, den Bessemerprocess durch vollständige Entfernung des Schwefels, Phosphors etc. noch zu übertreffen; doch ist ihnen dies vollständig misslungen, und sie werden nach der Ansicht des Verf. das erwähnte Ziel auch nicht erreichen, wenn sie nicht ähnliche Mittel wie die beim Richardson'schen Puddelverfahren angewendeten benutzen.

Das zweite Verfahren, über welches dem Verf. Mittheilungen zugegangen sind, ist der von Bérard in Paris erfundene und von ihm zu Montataire praktisch ausgeführte Process. Leider kann er kein günstiges Urtheil über dieses Verfahren aussprechen; denn allem Anscheine nach ist dasselbe derzeit in Folge seines ganzen Wesens mit ernstlichen praktischen Schwierigkeiten verknüpft, welche sich wol nur durch bedeutende Abänderungen in seiner Ausführung beseitigen lassen werden. Dasselbe besteht in einem successiven Entkohlen und Wiederkohlen des geschmolzenen Roheisens im Siemens'schen Ofen, was durch eine Theilung des Schmelzraumes mittels einer in der Mitte desselben aus feuerfesten Steinen construirten Brücke bewerkstelligt wird. In Folge dieser Einrichtung enthält der Ofen zwei gesonderte Chargen von flüssigem Metall, und gleichzeitig wird es durch dieselbe ermöglicht, die Flamme auf beide Enden des Schmelzraumes abwechselnd, d. i. von rechts nach links und von links nach rechts, wirken zu lassen. Angenommen, sie solle in der Richtung von rechts nach links wirken, so muss sie offenbar zuerst über die in der zunächst gelegenen Abthei-

lung des Schmelzraumes befindliche Charge hinstreichen, bevor sie die Brücke und dann die Charge der zweiten Kammer erreicht. Wenn nun die Flamme über die ihr zunächst befindliche Charge hinweg streift, so enthält sie eine bedeutende Sauerstoffmenge, deren Ueberschuss auf den Kohlenstoff und andere wegzuschaffende Beimengungen einwirkt, so dass sie aus einer Oxydationsflamme zu einer Reductionsflamme umgewandelt wird; sie tritt dann in die zweite Kammer, welche ein in der ersten Kammer bereits in gewissem Grade gefeintes Roheisen enthält, und giebt an dieses Eisen Kohlenstoff ab. Die kohlende Wirkung der Flamme wird, bevor sie die zweite Charge von flüssigem Metall erreicht, erforderlichen Falles dadurch verstärkt, dass man Kohlenstoff in Form von lockeren Koks und Holzkohlen auf die Feuerbrücke bringt; in diesem Falle streicht die Flamme zuerst über geschmolzenes, noch nicht gefeintes Roheisen hinweg, kommt aber dann mit der entkohlten Metallmasse in Berührung, giebt an dieselbe Kohlenstoff ab und wandelt sie zu Stahl um.

Giebt man der Flamme eine entgegengesetzte Richtung, so muss sie, wenn sie in ihrem oxydirenden Zustande über den Theil des Metalles hinweg streicht, welcher eben zuvor gekohlt worden war, diesen letzteren wieder entkohlen, folglich an die in der nebenan liegenden Kammer befindliche Charge wiederum Kohlenstoff abgeben. Mittels dieser abwechselnden Entkohlungs- und Kohlungsprocesse durch eine in ihrem ursprünglichen Zustande oxydirend wirkende Flamme entfernt Berard den vorhandenen Kohlenstoff allmählig und bringt das Metall in den Zustand eines im Sinne der Praxis rein zu nennenden flüssigen Eisens. Zur Umwandlung desselben in Stahl wendet er eine stark mit Kohlenwasserstoff beladene Flamme an, welche einen Theil ihres Kohlenstoffs an das flüssige Metall abgiebt und es auf diese Weise nach und nach in Stahl von der gewünschten Beschaffenheit umändert. Das Verfahren wird nun in der Art geleitet, dass die eine Kammer des Schmelzraumes ein fast vollständig entkohltes Metall, die andere hingegen flüssiges Roheisen enthält, und dass die Flamme, indem sie zuerst mit dem letzteren in Berührung tritt, sich mit Kohlenstoff beladet, von welchem sie an das in der zweiten Kammer befindliche, bereits in gewissem Grade gefeinte Eisen einen grösseren oder geringeren Antheil abgiebt und es in Stahl verwandelt. In dieser Weise wird die Umwandlung einfach durch Umkehrung der Richtung der Flamme bewirkt. Für den praktischen Hüttenmann bedarf es keiner weiteren Erläuterung, dass die zur Umwandlung des Roheisens in Stahl erforderliche Zeit in einer dem Gehalte der Flamme oder des brennenden Gasstromes an überschüssigem Sauerstoff entsprechenden Weise abgekürzt oder verlängert werden kann. Nach Berard's Annahme ist man im Stande, durch Verlängerung dieser Zeit das Eisen vom Schwefel und

Phosphor in vollständigerem Grade zu befreien, als dies während der kurzen Dauer des Bessemerns möglich ist. Der Verf. hat keine zuverlässige Nachricht darüber erhalten können, welchen Erfolg nach dieser Richtung hin der Erfinder erzielt hat. Wie dem Verf. mitgetheilt wurde, ist Berard's Verfahren noch weit davon entfernt, zur Darstellung von Stahl im Grossen angewendet werden zu können; durch sämmtliche mit demselben abgeführte Versuche ist eine verhältnissmässig nur geringe Menge von gutem Stahl producirt worden.

Eine *dritte* neue Methode der Stahlerzeugung rührt von C. W. Siemens in London¹⁾ her. Das Eigenthümliche derselben besteht in einer unmittelbaren Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen durch die Wirkung einer Reduktionsflamme; diese Abscheidung wird nämlich durch den zu einer sehr hohen Temperatur erhitzten überschüssigen Kohlenstoff vermittelt, welcher sich bei der theilweisen Verbrennung der die Flamme bildenden Gase abscheidet. Dieser Kohlenstoff der Flamme verbindet sich mit dem Sauerstoff und anderen Bestandtheilen der Erze, wobei sich eine zum Schmelzen des Metalles hinreichend hohe Temperatur entwickelt. Dieses Eisen besitzt dann eine der des Roheisens vollkommen entsprechende Beschaffenheit und kann in diesem Zustande abgestochen werden. Ist der Gehalt des Metalles an gebundenem Kohlenstoff geringer, d. h. besitzt es stahlartige Beschaffenheit, so kann es gleichfalls sofort abgestochen werden. Es leuchtet ein, dass mittelst dieses Verfahrens Eisen oder Stahl aus den Erzen direct dargestellt werden kann; es bedarf nur der allerdings im richtigen Momente bewirkten Erzeugung einer Reduktionsflamme, beziehungsweise Oxydationsflamme, um die gewünschte Eisensorte, beziehungsweise Stahlsorte, zu produciren. Dieser Process ist über das Stadium des Versuchs im Kleinen noch nicht hinaus gediehen; indess sind mittels desselben auf den Siemens'schen Musterwerken in Birmingham doch bereits kleinere Quantitäten Stahl erzeugt worden, von welchem eine Probe in Paris ausgestellt wurde. Auf den Barrow-Stahlwerken werden jetzt Versuche im grösseren Maassstabe abgeführt; zu diesem Zwecke ist ein besonderer grosser Ofen gebaut worden, in welchem Stahl zunächst aus dem wohlbekannten Hämatit erzeugt werden soll. Wenn die Resultate des Siemens'schen Processes sich als constant und zuverlässig erweisen, so werden sie viel zur billigen Erzeugung von Stahl beitragen; sie liefern auch den Beweis, dass zu

1) Das in hohem Grade interessante Verfahren der Fabrikation von Gussstahl *direct* aus den Eisenerzen, auf welches wir im nächsten Jahresbericht zurückkommen werden, ist von C. W. Siemens ausführlich beschrieben worden: Engineer 1868 p. 30; Les Mondes 1868 XVII p. 222; Monit. scientif. 1868 p. 777; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 227.

diesem Zwecke gasförmiges Brennmaterial ganz geeignet ist, und dass man dadurch aller Wahrscheinlichkeit nach von den für das erzielte Produkt so nachtheiligen Eigenschaften mancher schlechter Brennstoffe unabhängig wird, insofern die geringsten Sorten derselben im gasförmigen Zustande unschwer gereinigt werden können, bevor sie ihre Einwirkung auf die Erze zu entwickeln beginnen.

H. Matthieu ¹⁾ schildert einen praktischen Fall der Anwendung der Gussstahldarstellung nach Martin's Methoden. Das Verfahren des Genannten ist bei Verdié (Stahlfabrikant zu Firminy ²⁾) und gegenwärtig Patentinhaber des Martin'schen Verfahrens) seit dem 11. Juni 1867 in vollem Gange. 2 Flammöfen sind angelegt, welche im Stande sind, 3500 Kilogr. per Abstich zu geben, wobei täglich aus jedem Ofen 2 Abstiche erfolgen. Hieraus ergibt sich eine Jahresproduktion von 2100 Tonnen per Ofen. Der producirt Stahl ist dem Tiegelgussstahl analog und das Ziel, das sich der Erfinder gesteckt, war, den Tiegelguss durch den Flammofenguss zu ersetzen. Aehnliche Versuche waren in den letzten Jahren oft geschehen, aber stets resultatlos geblieben und diese Erfolge Martin's hängen auch allein von der Anwendung des Siemens'schen Ofens, demnächst von der passenden Zusammensetzung der Schlacken ab.

Die Apparate bestehen aus 1) einem Siemens'schen Regeneratofen, 2) einem Flammenschmelzofen, 3) einem Wärmofen, dazu bestimmt, die Roheisenblöcke, wie die Eisen- und Stahlabfälle vor ihrem Einsetzen in den Umschmelzofen anzuwärmen. Die Arbeiten verlaufen in nachstehender Weise: Nachdem sämtliche Oefen in Feuer sind, werden im Wärmofen die Roheiseneinsätze bis zu 900 Kilogr. = 18 Ctr. weissglühend gemacht; in diesem Zustand werden sie rasch auf den Herd des Schmelzofens gebracht und gleich niedergeschmolzen. Das Roheisenbad ist mit einer Schlackendecke versehen, welche aus Hohenfenschlacke und kieseligem Sand besteht und die Entkohlung des Roheisens verhindern soll. Nach dieser ersten Ladung setzt man die Eisen- und Stahlabfälle ein, die ebenfalls in dem Wärmofen vorgewärmt sind, und giebt alle $1\frac{1}{2}$ Stunden 4 Portionen von 200 Kilogr. = 4 Ctr. auf; die gesammte Operation dauert etwa 8 Stunden, die zum Ausbessern des Herdes erforderlichen 2 Stunden nicht mit eingerechnet.

1) H. Matthieu, Génie industriel 1868 Février p. 71; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 45; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 120; Polyt. Centralbl. 1868 p. 748.

2) Ausser in Firminy wird nach einem Bericht von F. Kohn (Deutsche Industriezeit. 1868 p. 396) das Martin'sche Verfahren der Stahlfabrikation noch ausgeübt in England auf den *Newport-Steel-Works* und in Oesterreich in Kapfenberg (Steiermark).

Wagner, Jahresber. XIV.

Zwischen der 6. und 7. Stunde, wenn die ganze Masse, d. h. 900 Kilogr. Roheisen und 2400 Kilogr. Abfälle im Ofen sind, gelangt der Einsatz in einen teigartigen, dem des Eisens ähnlichen Zustand.

Das Roheisen hat jetzt einen Theil seines Kohlenstoffs an das Stabeisen abgegeben und das Gemisch stellt eine halbflüssige Masse dar, die weder Stahl noch Stabeisen ist. Um nun Stahl zu constituiren, fügt man in Portionen von 200 Kilogr. von demselben Gusseisen zu, welches man vorher verwendete und setzt so im Ganzen noch 800 Kilogr. zu, die aber erwärmt sein müssen. Durch diesen Zusatz tritt wieder eine partielle Kohlhung der Chargen ein und nachdem man sich in der 8. Stunde des Verlaufs durch Probenehmen von dem Eintritt des richtigen Verstählungsgrades überzeugt hat, sticht man ab und giesst den Stahl in die Coquillen. Das Bad kann unter der Schlacke eine beliebige Zeit lang geschmolzen stehen bleiben und man kann das Probenehmen in Ruhe vor sich gehen lassen. Zeigt der Stahl eine zu grosse Härte, so fügt man Eisenabfälle, zeigt er zu grosse Weichheit, dann giebt man Roheisenzusätze nach. Während dieser ganzen Operation haben die Arbeiter Nichts weiter zu thun, als das Feuer zu führen und das Roheisen, sowie die Eisen- und Stahlabfälle einzusetzen; es ist weiter keine mühevollende Ruhrarbeit oder Umdrehen erforderlich. Der Stahl mischt sich selbst wie im Tiegel und die einzige nennenswerthe Leistung des Personals ist die Zubereitung des Herdes vom Flammofen.

Die in der Verdé'schen Fabrik angewandten Materialien sind erstens Roheisen, ausnahmslos aus Mokta'schem Erz (Algier) dargestellt, dann Eisen- und Stahlabfälle, die aus demselben Moktaeisen ihre Herkunft ableiten; man hat so nur Elemente gleicher Herkunft. Die Erze von Mokta enthalten so viel Mangan, dass es unnöthig ist, manganhaltige Zuschläge, sei es für das Metallbad, sei es für die Schlacken anzuwenden. Die Versuche, welche man mit dem so dargestellten Stahl ausführte, zeigten ausserordentliche Resultate, obwol der Stahl nur zur Schienenfabrikation bestimmt sein sollte.

Matthieu berichtet über einen Flachstab von 60 Millimeter Breite und 9 Millimeter Stärke, welcher ohne Risse 3 Mal warm auf sich selbst zurückgebogen werden konnte, obwol er 4 Millimeter vom Rande gelocht worden war. Aus demselben Ingot machte man einen Stab, der als Werkzeug gestaltet und gehärtet, Gussstahl und hartes Gusseisen mit Leichtigkeit angriff. Eine Vignolschiene aus einer Höhe von $2\frac{1}{2}$ Meter mit einer 300 Kilogr. schweren Rammkugel behandelt, bog nur um 1 Centimeter durch und brach bei einer Fallhöhe von $2\frac{3}{4}$ Meter. Matthieu hält die von Verdé aus Moktaeisen gefertigten Schienen für vorzüglicher, als solche von Bessemermetall; allerdings ist unzweifelhaft, dass das Martin'sche Verfahren

in seiner von Verdié angewandten Modification theurere Produkte liefert, als der Bessemerprocess, wenn derselbe, wie zu Terrenoire, das Eisen direct aus dem Hohofen in den Converter abzieht. Die Anlagekosten sind dagegen für das Martin'sche System geringer als für das Bessemer-System und betragen beziehungsweise 0,45 und 1,36 Frc. Dadurch entsteht eine geringe Compensation des Fabrikationsverhältnisses. Endlich erfordert das Martin'sche Verfahren nicht die Anwendung des Spiegeleisens, welches zu 10 Proc. an dem Bessemerprocess Theil nimmt und ca. 220 Frc. pro Tonne kostet.

Auch Constantin Peipers¹⁾ (in Solingen) schildert die Eigenthümlichkeiten des Martin'schen Verfahrens (und erklärt sich zu jeder speciellen Auskunft über den Process bereit). Nach Martin's Methode wird Gussstahl ohne Tiegel auf der Sohle eines Flammofens durch Zusammenschmelzen von $\frac{1}{3}$ Gusseisen mit $\frac{2}{3}$ Schmiedeeisen (Abfälle oder, bei ferneren Qualitäten, rohe, ungezängte gepuddelte Luppen) hergestellt. Die Methode hat dem Bessemer-Verfahren gegenüber den Vorthail, dass sie bei gleichen Materialien den Stahl in bedeutend besserer Qualität und genau in der gewünschten Härte liefert, während die Herstellungskosten des Stahls bei beiden die gleichen sind. Die Herren Martin garantiren, dass der nach ihrer Methode hergestellte Stahl mit dem in Tiegeln erzeugten gleiche Qualität hat. Ein zweiter Vorthail dem Bessemer-process gegenüber ist der, dass das Martin'sche Verfahren je nach der zu erzeugenden Qualität, eine bedeutend grössere Auswahl in den einheimischen Roheisensorten zulässt, es kann weisses, graues und Spiegeleisen gleich vorthailhaft verwandt werden; ferner lassen sich alle vorkommenden Eisenabfälle verwerthen. Alle übrigen nothwendigen Materialien finden sich im Inlande, und sind alle Arten Kohlen verwendbar. Die Anlage des Ofens, welcher einen Raum von 32 Fuss in Quadrat nothwendig hat, kostet mit Zubehör complett ca. 400 Thlr. und sind ausser einem Wärmofen von circa 300 Thlr., keine weiteren Vorrichtungen und Maschinen nothwendig. Das Produktionsquantum ist pro Charge 3000 bis 10,000 Pfd., und pro Tag (24 Stunden = 2 Chargen) 6000 bis 20,000 Pfd. in Blöcken. Das Verfahren eignet sich besonders für Eisenbahnschienen (um alte in neue umzuschmelzen), Eisenbahnwaggonräder und Axen, für Kesselbleche, (Locomotivbleche und gekümpelte Objecte), für Weichbleche, für Feilen, Gewehrläufe, Federn etc., besonders um gegossene Formstücke für den Eisenbahn- und Maschinenbau herzustellen. Die fünf Jahre lange Erfahrung, so wie die grosse Anzahl der in allen Staaten ausgeführten Oefen giebt den Erfindern eine Sicher-

1) Constantin Peipers, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 314.

heit, die jede Probe unnöthig macht, und erlaubt die Billigkeit der Anlage jedem Fabrikanten die Ausführung.

Hargreaves¹⁾ hat ein neues Verfahren der Fabrikation von Stahl aus Gusseisen mit Hülfe von Salpeter²⁾ und ähnlicher Körper beschrieben.

Die Erfindung dieser Methode ging aus dem Bestreben hervor, die mannichfachen Umwege zu vermeiden, welche noch immer mit der Darstellung des Stahls verbunden sind. Die Wirkung kräftiger Oxydationsmittel und des Eisen- und Manganoxyduls machen im Princip die neue Methode aus, zu deren Ausführung sich am Besten Natronsalpeter qualificirt. Die Vortheile, welche die Anwendung dieses Salzes vor anderen bietet, bestehen ausser in seinem niedrigen Preise noch in seinem grössern Sauerstoffgehalt und dem stark elektropositiven Charakter seiner Basis, welche dadurch zum wirksamsten Agens wird, um Silicium, Schwefel und Phosphor, ausserdem auch das Arsen zu beseitigen. Mit diesen Unreinigkeiten des Roheisens bilden sich Verbindungen des Natriums und es wird deshalb die Verwendung geringerer Eisensorten zur Stahlfabrikation, wie auch die allgemeine Verbesserung des schmiedbaren Produkts ermöglicht. Dadurch, dass man das betreffende Salz unter das zu bearbeitende Eisen bringt, treibt man seine Zersetzungsprodukte durch das geschmolzene Bad und lässt sie ihre Wirkung auf das Eisen ausüben, indem sich alsdann ihre chemische Energie einerseits gegen den auszutreibenden Theil des Kohlengehalts, andererseits gegen die zu entfernenden fremden Bestandtheile des Roheisens wenden muss, die sonst eine schlechte Qualität des Stahls durch ihr Vorhandensein verursachen. Die verbreitete Anwendung der Steinkohle und die zunehmende Seltenheit des Holzes und der Holzkohle, besonders in England, vermindert einerseits die Gesteungskosten, während sie andererseits die Güte des producirten Roheisens alterirt, indem die Steinkohle und die Koks ihre Unreinigkeiten denen der Erze selbst zugesellen und beide dem Eisen zuführen. Ein Theil des Siliciums und des Schwefels wird zwar in Form von Schlacken durch den Zuschlagskalk entfernt, da die letzten Spuren beider Elemente nur unter besonderen Umständen entfernt werden können; der Gesamtgehalt der Beschickung an Phosphor geht aber stets ungeschmälert in das Metall über und ist kaum zu beseitigen.

Caron's und Fremy's Controverse in Betreff der Cementation des Stabeisens und der Stahlbildungstheorie brachte Hargreaves

1) Hargreaves, *Mechan. Magaz.* 1868 p. 11 u. 30; *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 342; *Monit. scientif.* 1868 p. 420; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 480; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1868 p. 99 u. 154; *Württemb. Gewerbebl.* 1868 p. 212; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 744.

2) *Vergl. Jahresbericht* 1858 p. 14.

zur Aufstellung der folgenden Frage: Warum soll man nicht ein beliebiges Material erlangen und gebrauchen, welches einerseits den Ueberschuss von Kohle und alle unangenehmen Elemente entfernt, andererseits Stickstoff zuführt, welcher seiner chemischen Indifferenz wegen im *statu nascendi* da sein muss, um eine Verbindung mit dem Eisen eingehen zu können? — anstatt zunächst den gesammten Kohlenstoff (durch den Frischprocess) zu entfernen und dann durch ein mühsames kostspieliges und variables Verfahren (die Cementation) einen Theil des Kohlenstoffs und eine Spur Stickstoff zu restituiren.

Ein solches Material, wie das hier gedachte, musste folgenden Bedingungen entsprechen: 1) bei einem bestimmten Gewicht eine bestimmte Menge Kohlenstoff aus dem Roheisen entfernen, so dass sich je nach dem Gehalt des letzteren an Kohlenstoff die zur partiellen Austreibung nothwendige Menge des oxydirenden Zusatzes berechnen liesse; 2) sämtliche Nebenbestandtheile des Roheisens, Silicium, Schwefel und Phosphor vollständig binden und entfernen; 3) Stickstoff in dem oben angedeuteten Zustand entwickeln.

Einige Versuche Hargreaves brachten ihn auf den Gedanken, die salpetersauren Alkalien anzuwenden, denn 1) diese Salze besitzen eine ziemlich constante oxydirende Kraft und ein bestimmtes Gewicht derselben vertreibt eine ebenso bestimmte Kohlenstoffmenge; 2) der Alkaligehalt reicht in allen Fällen aus, die weiter oben angeführten Nebenbestandtheile zu verschlacken unter Bildung von kieselsaurem Natron, Natriumsulfid und Natriumphosphid. 3) Stickstoff entwickelt sich in Gegenwart des Eisens durch die eintretende Bildung von Cyankalium oder Natrium; 4) die Eigenschaften der Salze gestatten es, dieselben auf den Boden irgend eines passenden Gefässes zu bringen und den Zersetzungsprodukten den Weg in das darauf gegossene flüssige Eisen zu eröffnen.

Versuche im Grossen, welche Hargreaves nach der Entnahme eines Patents auf der *Widnes foundry* des Herrn Robinson machte, zeigte, wie gefährlich und fruchtlos die bloße Anwendung der leicht zersetzbaren Oxydationsmittel war und brachten ihn schliesslich auf den Gedanken, sein erstes Patent aufzugeben und ein Gemisch von salpetersaurem Alkali mit einem sauerstoffreichen Metalloxyd, dessen Element dem Eisen keinen Schaden zufügen konnte, anzuwenden, in erster Linie Mangansuperoxyd und Eisenoxyd.

Die schliesslich angewendeten Verhältnisse waren folgende: 6 Th. Kohlenstoff erfordern zu ihrer Verwandlung 16 Th. Sauerstoff, zu ihrer Verwandlung in Kohlenoxyd nur 8 Th. Sauerstoff; in einer dieser beiden Formen wird also die Kohle aus dem Roheisen eliminirt. Das Gewicht des aus dem salpetersauren Natron zu entbindenden Sauer-

stoffs ist ziemlich = 47 Proc., das Mangansuperoxyd liefert circa $36\frac{1}{2}$ Proc. und das Eisenoxyd = 30 Proc. Daraus kann man, namentlich nach Anstellen von Vorproben, mit ziemlicher Sicherheit das Verhältniss der Oxydationsmittel bestimmen, welche eine gegebene Menge Kohlenstoff entfernen können. Allerdings compliciren sich die Umstände in jedem einzelnen Falle anders, so dass ohne Versuche kein directer Schluss gezogen werden darf. Führt man den Process nunmehr in einem tiefen Gefäss aus, so wirken die oxydirenden Substanzen mehr als in einem flachen, denn die Zersetzungsprodukte der letzteren haben alsdann eher Zeit sich mit den Unreinigkeiten zu sättigen, welche man mit dem Roheisen entfernen will. Die Entwicklungszeit der fre werdenden Gase wird durch das Verhältniss regulirt, in welchem das den salpetersauren Salzen beigemischte Eisenoxyd oder das Mangansuperoxyd zu der ganzen Mischung steht. Diese Metalloxyde entwickeln besonders in Gegenwart von Kohle ihren Sauerstoff nur langsam und verzögern auch die Zersetzung des ihnen beigemengten salpetersauren Salzes. Auf diese Weise kann die Energie der Reaction bis zur Erscheinung mässigen Aufkochens zurückgedrängt werden. Man mischt den Natronsalpeter mit einer geeigneten Menge von Eisenoxyd, dessen brauchbarste Form für diesen Zweck der Hämatit ist, presst oder stampft das feuchte Gemisch auf dem Boden eines mit feuerfesten Steinen gefütterten Gefässes fest und trocknet es zu einer zusammenhängenden Masse aus. Ein bereits gebrauchtes Gefäss ist so heiss, dass das eingetragene Gemisch sofort festtrocknet, während bei neuen Gefässen irgend eine andere Methode der Heizung angewandt werden muss. Nach geschehenem Trocknen lässt man das geschmolzene Eisen eintreten. Krustenweise löst sich das Oxydationsmittel vom Boden ab und zersetzt sich in dem flüssigen Metall unter lebhaftem Aufkochen und unter Bildung einer schäumenden Schlacke. Diese besteht hauptsächlich aus Eisenoxyd und Natronverbindungen und enthält die sämmtlichen Unreinigkeiten. Nach beendeter Reaction sticht man den Stahl ab und bearbeitet ihn in irgend einer passenden Weise, wie es mit jedem anderen Rohstahl geschieht.

Feineisen, wie es zum Verpuddeln gewöhnlich verwendet wird, erfordert ca. 3 Proc. salpetersauren Salzes und 6 Proc. Eisenoxyd zu seiner Bildung; während unter sonst gleichbleibenden Umständen Stahl bei 8—10 Proc. Salpeter und 8—10 Proc. Eisenoxyd, Stabeisen bei 8 Proc. Salpeter und 20 Proc. Eisenoxyd erfolgt. In diesen 3 Fällen besass das Roheisen ca. 5 Proc. Kohlenstoffgehalt.

In Betreff der Details des Verfahrens ist noch zu erwähnen, dass sich dasselbe auch ohne besonders construirten Apparat und in einem Puddelofen ausführen lässt. Der Einwand, der oft bei neuen Manipulationen technischer Natur gehört wird, dass die zu machenden Aus-

lagen von vornherein die Rentabilität des Unternehmens in Frage stellen, ist durch nachstehende Modifikation in der Ausführung entkräftet.

Da der Puddelofen zu heiss ist, um das Einsetzen des Oxydationsmittels in der gewöhnlichen Weise zu gestatten, formt Hargreaves feste Kugeln daraus, die am Ende eiserner Stangen befestigt und scharf getrocknet werden. Wenn das Eisen im Puddelofen flüssig geworden ist und das Aufkochen begonnen hat, führt man einen solchen Ballen an der Stange in das Eisenbad und drückt ihn fest auf den Herd, bis er aufgezehrt ist. Das geschmolzene Metall wird hierbei weit mehr bewegt, als gewöhnlich durch das Rühren mit der Krücke des Puddlers und der Einfluss der Zersetzungsprodukte auf dasselbe ist vollkommen gesichert. Man fährt mit dem Einsetzen von solchen Ballen fort, bis das nothwendige Quantum von Salpeter und Oxyden verbraucht ist und spart bei dieser Arbeit gegen das Puddlingsverfahren Zeit, Arbeit und Brennstoff bei gleichzeitiger Produktion ausgezeichneteren Eisens, resp. Stahls. Denn der Phosphor, welcher den gesteigertsten Einflüssen des Puddelns widersteht, wird hier im letzten Augenblick durch den intensiv basischen Charakter des Natrons als phosphorsaures Salz gebunden. Das erhaltene Eisen ist besonders empfindlich gegen Härten und Anlassen, so dass man aus einem Stück sowol Federn als auch harte Instrumente machen kann, je nach der Behandlung. Bei der Feuerarbeit, der Schmiedung, ist wenig Abbrand und keinerlei Schlackenbildung wegen seiner Reinheit, namentlich aber durch die Abwesenheit des Siliciums verursacht, das unter Umständen die Bildung von Schaa-len begünstigen kann, die bis 70 Proc. Eisen enthalten.

Im Principe gleich mit dem vorstehenden Verfahren sind die neuen Methoden der Stahlfabrikation von Heaton¹⁾ und von H. Bessemer²⁾, insofern sich beide auf die Anwendung des Natronsalpeters stützen. Heaton's Verfahren ist folgendes: „Sieben bis neun Pfd. Natronsalpeter werden in einen beweglichen eisernen Boden gebracht, der mit einer durchlöcherten Eisenplatte bedeckt und dann durch Verbolzung mit einem cylindrischen, mit feuerfestem Thone ausgefütterten Umwandlungsgefässe (statt der gewöhnlichen Birne) verbunden wird. In letzteres wird aus einem Kupolofen eine Charge von ungefähr 14 Ctr. Eisen abgestochen, worauf etwa dritthalb Minuten lang ein rasch verlaufender Verbrennungsprocess stattfindet. Zuerst

1) Heaton, Dingl. Journ. CLXXXVI p. 489; Polyt. Centralbl. 1868 p. 204; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 110; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 68.

2) H. Bessemer, Pract. Mechanic's Journ. 1868 August p. 143; Dingl. Journ. CXG p. 32; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 328.

entwickeln sich in Folge der Zersetzung des Salpetersäuresalzes rothe Dämpfe; dann wird die Flamme bläulich und zuletzt färbt sie sich dunkel; darauf tritt in rascher Folge eine Reihe von scharfen Explosionen auf und glänzende Funken fliegen umher, eine Erscheinung, welche dem beim Bessemern zu beobachtenden Funkensprühen einigermaassen ähnlich ist. Wenn die Reaktion aufgehört hat, wird das Metall in Zaine abgestochen oder gegossen.“ — Mittelst dieses Verfahrens soll ein ganz stahlähnliches Produkt erzeugt werden; allein allem Anscheine nach sind die Versuche bis jetzt noch nicht mit der Gründlichkeit ausgeführt worden, welche erforderlich ist, um Vertrauen auf die Resultate zu erwecken. Jedenfalls werden die Fachmänner die beabsichtigte Fortsetzung der Versuche mit grossem Interesse verfolgen und mit Spannung der Veröffentlichung der auszuführenden Analysen entgegensehen, welche über die Natur der durch diesen chemischen Process erzeugten Produkte Aufschluss geben sollen. Schon haben sich mehrere staffordshirer Häuser der Sache angenommen und diese sollen sich auch von dem reellen Werthe des Verfahrens überzeugt haben. Sie beabsichtigen, dasselbe hauptsächlich zum Feinen des in dieser Grafschaft in grossen Mengen producirtten sogenannten „Cindereisens“ anzuwenden. Die von Tag zu Tag sich mehr geltend machende Nothwendigkeit, sehr bedeutende Mengen von Stahl zu produciren, welche zu Zwecken verwendet werden, für die man früher Schmiedeeisen benutzte, hat ein Verfahren zur Stahlfabrikation höchst wünschenswerth gemacht, dessen Ausführung nicht mit so bedeutenden Kosten verbunden ist, wie die Einführung des Bessemerprocesses.

Nach dem neuen Verfahren von H. Bessemer, auf welches wir im nächsten Jahresberichte zurückzukommen gedenken, wird das geschmolzene Roheisen ebenfalls mit Natronsalpeter behandelt. Das dazu verwendete Gefäss ist um Zapfen drehbar und ist an dem einen Ende mit einem Behältniss für den Salpeter und an dem andern mit einer Oeffnung zum Einbringen und Entfernen des Eisens, sowie für den Austritt der sich bei der Operation entwickelnden Gase versehen. Die Einrichtung ist der Art, dass das Eisen in das Gefäss eingegossen werden kann, ohne mit dem Salpeter in Berührung zu kommen und das Gefäss so geneigt werden kann, dass der Salpeter unter das geschmolzene Eisen kommt, während zuletzt das Metall durch Kippen des Gefässes ausgegossen werden kann. Das Behältniss für den Salpeter kann mit einer durchlöcherten, feuerfesten Steinplatte bedeckt werden; der Salpeter kann auch geschmolzen in dünnen Strahlen, oder gepulvert mittelst eines Stromes von Kohlensäure oder eines andern Gases, das keinen Sauerstoff an das Metall abgeben kann, durch das Metall getrieben werden.

Durch die Arbeiten Lielegg's¹⁾ über das Spectrum der Bessemerflamme wurde Watt (nach einer Bearbeitung der betreffenden Abhandlung durch E. F. Dürre²⁾) veranlasst, seine Beobachtungen über den nämlichen Gegenstand zu veröffentlichen. Die Veränderungen, welche im Spectrum vom ersten Anlassen der Gebläseluft an bis zum Ende des Processes nach und nach eintreten, sind folgende. Beim Beginn des Blasens sieht man nichts als ein ununterbrochenes Spectrum. Nach 3—4 Minuten leuchtet die Natriumlinie durch das Spectrum und wird dauernd sichtbar. Nach und nach wird eine äusserst grosse Zahl von Linien sichtbar, einige davon als feine Stiche, andere als breite dunkle Bänder und Streifen, und diese Erscheinung wächst an Intensität, bis das Ende der Operation eintritt. Das Ende der Kohlenstoffabscheidung vom Eisen ist deutlich bezeichnet durch das Verschwinden von nahezu allen dunklen und den meisten der hellen Streifen. Das Spectrum wird dabei durch die vollständige Abwesenheit aller Linien in dem mehr gebrochenen oder abgelenkten Theil ausgezeichnet; kaum erstrecken sich dieselben bis zur Linie *b* des Sonnenspectrums. In der Originalabhandlung ist die allgemeinere Erscheinung des Bessemerspectrums gegen das Ende des Blasens nach dem von Bunsen entworfenen Schema dargestellt. Es muss indess bemerkt werden, dass in der Periode grösster Intensität jeder hellleuchtende Streifen aus einer grossen Anzahl wirklich feiner Linien zusammengesetzt erscheint. Die Gegenwart von Absorptionslinien im Bessemerspectrum ist an sich sehr wahrscheinlich und dass dieses der Fall, scheint am meisten durch die grösste Intensität mancher der dunklen Linien des Spectrums bewiesen zu werden. Mit dieser Anschauungsweise begann die Untersuchung, in der gleichzeitigen Voraussicht, dass das Spectrum als ein zusammengesetztes sich erweisen würde, in welchem die Linien des Eisens, der Kohle, des Kohlenoxyds u. s. w. theils als helle Linien, theils umgekehrt als Absorptionsstreifen gefunden würden. Diese anticipirende Ansicht bewahrheitete sich bis zu einem gewissen Grade; doch die Mehrzahl der Linien, die hellsten des ganzen Spectrums mit eingeschlossen, sind bis jetzt noch nicht erkannt worden.

Bei der Schilderung eines so complicirten Spectrums, wie das der Bessemerflamme, ist es unumgänglich nöthig, dass das Spectrum in Wirklichkeit mit dem besonderen Spectrum eines jeden der aufgesuchten Elemente verglichen werde.

Dieses war der verfolgte Plan; das Spectroscop war so aufgestellt,

1) Jahresbericht 1867 p. 79 (vergl. auch Jahresbericht 1863 p. 98).

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 64; vergl. ferner Journ. für prakt. Chemie CIV p. 420; Polyt. Notizbl. 1868 p. 312.

dass das Spectrum der Bessemerflamme in der oberen Hälfte des Gesichtsfeldes erschien und dass das damit verglichene Spectrum unmittelbar darunter auftrat. Auf keinem anderen Wege kann ein befriedigender Abschluss der Sache erhalten werden, als durch die genau ermittelte Coincidenz oder Nichtcoincidenz der Linien beider Spectra. Folgende Spectra wurden im Laufe der Versuche mit dem der Bessemerflamme verglichen:

- a) Das Spectrum einer elektrischen Entladung in Kohlenoxyd.
- b) Das Spectrum eines starken Funkens zwischen Silberpolen in Luft.
- c) Das Spectrum eines starken Funkens zwischen Eisenpolen in Luft.
- d) Das Spectrum eines starken Funkens zwischen Eisenpolen in Wasserstoff.
- e) Das Spectrum des Sonnenlichtes.
- f) Das Spectrum der Kohle, dargestellt durch Verbrennen von ölbildendem Gas und Sauerstoff in einem Knallgasgebläse.

Die beobachteten Coincidenzen waren dennoch nur gering an Zahl und nicht im Geringsten geeignet, die Natur des Bessemer-spectrums aufzuklären. Die Linien des wolbekannten Kohlenspectrums stimmen nicht überall, weder bei den hellen Linien, noch bei den Absorptionsstreifen; ebenso wenig wurde irgend eine volle Coincidenz zwischen den Linien des Bessemer-spectrums und denen des Kohlenoxydspectrums wahrgenommen. Die Linien für Lithium, Natrium und Kalium wurden stets gesehen und waren unverkennbar.

Die 8 feinen hellen Linien 73,7, 76,8 und 82 (in der Abhandlung) sind dem Eisen angehörig. Der rothe Streifen des Wasserstoffs (C) zeigt sich als schwarzer Streifen und tritt besonders bei feuchtem Wetter hervor. Nachdem die Charge vollendet ist, sticht man das Eisen in eine Pfanne ab und giesst dazu eine grosse Menge hochgekohlten oder Spiegeleisens. Der Effect des Zusatzes von Spiegeleisen ist die Produktion einer Flamme, die grösser und stärker ist, wenn das Blasen noch weiter geführt wurde. Diese Flamme giebt wol gelegentlich dasselbe Spectrum, wie die gewöhnliche Bessemerflamme, doch sieht man im Allgemeinen ein etwas anderes Spectrum, das den Beobachter zuerst wol an das Kohlenspectrum erinnert, doch von demselben sich merklich unterscheidet. In dem Kohlenspectrum liegt in jeder Gruppe von Linien die stärkste auf der Seite (d. h. in dem weniger abgelenkten Theil) und sie verblassen allmählig der rechten Seite zu liegend; im Spectrum der Spiegeleisenflamme ist der entgegengesetzte Fall zu bemerken, jede Gruppe hat ihre hellste Linie auf der am steilsten gebrochenen Seite und erblasst nach und nach der linken Seite zu. Ein Vergleich der Zeichnungen der Spectra der Spiegeleisen- und der gewöhnlichen Bessemerflamme beweist, dass beide dieselben Linien enthalten; das allgemeine Aussehen ist indess vollkommen verändert durch die Veränderung der relativen Helligkeit der Linien. Die Hauptlinien der Bessemer-spectra rühren auf jeden Fall von Kohlenstoff in der

einen oder anderen Gestalt her. Watt glaubt, dass leuchtender Kohlendampf (*carbon-vapour*) die Hauptform ist. Die Versuche, die denselben noch beschäftigen, zeigten stets die Existenz zweier Spectra von vollkommenster Verschiedenheit, von denen jedes durch das Zutreten neuer Linien bei anderer Temperatur oder anderen Verbrennungsumständen veränderlich sich erwies, und die doch beide dem glühenden Kohlenstoff ihre Entstehung verdanken. Es ist nun nach Watt möglich, dass das Bessemerspectrum sich als eine 3. Art Kohlenspectrum herausstellt, das unter ganz veränderten Umständen erhalten wird und dass die Intensität der dunklen Streifen mehr einer Contrastwirkung der ausserordentlichen Glanzfülle in den Lichtlinien, als einer Absorptionserscheinung ihr Entstehen verdankt.

Der Amerikaner Hewitt¹⁾ hat eine Abhandlung publicirt über die Zukunft der Eisenindustrie, die wir auszugsweise mittheilen: Nach seinen Mittheilungen kann die totale Eisenproduktion der Welt annäherungsweise auf $9\frac{1}{2}$ Millionen Tonnen jährlich veranschlagt werden, und die Gesamtzahl der sich in diesen Consum theilenden Völker mit 1000 Millionen Seelen angenommen, entfällt per Jahr ca. 20 Pfd. auf den Kopf im Durchschnitte; die wirklichen Ziffern weichen aber in den Culturstaaten wesentlich von dieser Durchschnittsziffer ab; so beträgt der Eisenconsum in England 189, in Belgien 185, in den Vereinigten Staaten 100, in Frankreich $69\frac{1}{2}$ Pfd. per Kopf der Bevölkerung jährlich. Es ist bekannt, dass England, welches sowol relativ als absolut den grössten Consum ausweist, auch die grösste Produktionsfähigkeit besitzt. Während die Eisenproduktion der amerikanischen Staaten in einer unendlichen Steigerung ist, wird der Export englischen Eisens durch das Zunehmen des innern Bedarfes stets mehr beschränkt werden, und die continentalen Staaten werden bei der naturgemässen Zunahme ihres Bedarfes ihr Augenmerk endlich dem amerikanischen Eisenmarkte zuzuwenden gezwungen sein. Schweden, so behauptet Hewitt, besitzt erschöpfliche Lager des reichsten Erzes, hat jedoch keine Kohle, und nachdem es zum grossen Theile seine brauchbaren Holzstände aufgezehrt hat, kann es in Zukunft kaum etwas Anderes, als eine Quelle werden, aus der die andern Nationen ihre Erze holen. Dasselbe gilt von Russland, welches aller Wahrscheinlichkeit nach niemals genug Steinkohle finden wird, um seinen Ueberschuss an Erzen im eigenen Lande zu verarbeiten. Italien und Algier leiden an demselben Kohlenmangel, und nur Spanien besitzt die natürlichen Bedingungen einer erfolgreichen Eisenindustrie. Seine unermesslichen Kohlenlager an den nördlichen Küsten, so wie

1) Hewitt, Zeitschrift für die deutsch-österreich. Stahlindustrie 1868 No. 46; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863 p. 365.

sein grosser Reichthum an guten Erzen barren einer ergiebigen Ausbeute, die bis heute noch nicht versucht wurde. Was Frankreich betrifft, so ist es bekannt, dass dieses Land bei all dem blühenden Zustande seiner Werkstätten dennoch in der Eisengewinnung passiv ist; es genügt, in dieser Beziehung anzuführen, dass dort jährlich 7 Millionen Tonnen Kohlen und ungefähr $\frac{1}{2}$ Million Tonnen Erze eingeführt werden. Auch Belgien, wenngleich es der Sitz grosser Industrien ist und voraussichtlich für eine Reihe von Jahren auch noch bleiben wird, hat dennoch keine hinreichenden Mittel, welche es in die Lage setzen würden, mit Ländern zu concurriren, welche im Besitze grosser Mineralreichthümer sind. Belgiens Kohlenfeld, 19 geographische Meilen lang und $2\frac{1}{2}$ Meilen breit an seiner weitesten Stelle, mit Schichten von nur 30 — 36 Zoll Dicke, producirt dennoch heute eben so viel Kohle als Frankreich, $\frac{2}{3}$ soviel als Preussen und nur $\frac{1}{3}$ soviel als England. Von Preussen, Deutschland und Oesterreich glaubt der Verf., dass diese Staaten, obgleich reicher an Kohle und Erzen als Frankreich, sich doch kaum zu einer Produktionshöhe emporschwingen werden, die den eigenen Consum weit übersteigen werde. Die Versorgung der Welt mit Eisen muss also für lange Zeit in der Zukunft von England und den Vereinigten Staaten ausgehen, und England liefert heute schon mehr als die Hälfte jener Quantität, die in der ganzen Welt verbraucht wird; die englischen Eisenminen lieferten im Jahre 1867 allein 9,700,000 Tonnen Erz. Die grosse Menge der in der Grafschaft Wales vorhandenen und für den Schmelzprocess sehr geeigneten Kohle hat hier die natürliche Grenze der Produktion erreichen lassen. Schottland, wenn dort überhaupt an eine weitere Ausbreitung gedacht werden kann, muss fremde Erze seinen unvergleichlichen Kohlenlagern zuführen; Staffordshire hat seinen höchsten Produktionspunkt erreicht, jedoch gilt nicht dasselbe von dem an seiner Ostküste gelegenen Distrikte Cleveland und von jenem Cumberland an der Westküste, die eine ausgedehnte Entwicklung in Aussicht haben. Namentlich glaubt Hewitt, dass die Minen von Cleveland Englands Wohlstand auf eine Reihe von Jahren hinaus sichern, d. h. in so lange, als die Kohlenvorräthe aushalten. Ist dies nicht mehr der Fall, dann wird allerdings Amerika allein berufen sein, die Welt mit Eisen zu versehen, denn kein Theil der Erde hat sonst genügende Vorräthe an Kohlen und Erzen in so günstigen geographischen Beziehungen zu einander, dass er die Erzeugung des Eisens zu vernünftigen Kosten möglich machte. Die amerikanischen Produktionskosten sind allerdings heute noch höher als die englischen. In Cleveland betragen dieselben per Tonne 2 Pfd. St., d. i. der Preis einer elftägigen Arbeit in den Schmelzöfen; in Pennsylvanien entsprechen die Kosten einer dreizehntägigen Arbeit, aber nach und nach

wird längs des grossen Thales, welches von Virginien nach Alabama läuft, die Leichtigkeit, Kohle und Erze zusammenzubringen, so zunehmen, dass der Produktionspreis den niedrigsten Clevelandpreis erreichen wird. Solche Preisreduktionen würden aber in Frankreich, Preussen und Deutschland nur durch eine noch weitergehende Reduktion der Arbeitslöhne erreicht werden können, und wir haben keine Ursache, auf die Unmöglichkeit eines solchen Auskunftsmittels hinzuweisen. Der amerikanische Volkswirth denkt nie daran, auf Kosten der Arbeitslöhne eine Concurrenz einzugehen; England hat diesen Kampf einmal aufgenommen, aber nur zum Nachtheile seiner eigenen Industriellen, die mit geringen Ausnahmen gar nichts verdienten.

Gesammte Eisenproduktion der Erde¹⁾. — Dieselbe beträgt 200 Mill. Ctr. In Europa und Nordamerika stellen sich in den letzten Jahren Production und Consumption von Eisen folgendermaassen:

	Production überhaupt.	Production pro Kopf.	Consumtion pro Kopf.
Grossbritannien	90,000,000 Ctr.	300 Pfd.	100 Pfd.
Frankreich	24,000,000 "	60 "	53 "
Nordamerika	20,000,000 "	75 "	100 "
Zollverein	14,550,000 "	36 "	38 "
Belgien	7,250,000 "	100 "	65 "
Oesterreich	6,750,000 "	18 "	19 "
Russland	6,000,000 "	5 "	8 "
Schweden und Norwegen	5,000,000 "	100 "	12 "
Spanien	1,200,000 "	6 "	10 "
Italien	750,000 "	4 "	8 "
Dänemark	300,000 "	? "	? "

In Amerika ist die Roheisenerzeugung (1810 — 1860) von 1,078,000 Ctr. auf 20,047,448 Ctr., also um 18,969,448 Ctr. oder 1760 Proc. gestiegen.

(Vorstehende Zahlen sind zum Theil zu niedrig gegriffen. Im Jahre 1867²⁾ producirte:

Grossbritannien	105 Millionen Centner,
Frankreich	25 ¹ / ₂ " "
Oesterreich	7 " "
Belgien	9 " ")

Silber.

Ueber die Entsilberung des Werkbleies durch Zink³⁾ sind zwei Mittheilungen gemacht worden, welche bei der Wichtigkeit, die jetzt dieses Verfahren erlangt, nicht ohne Interesse sind.

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 368.

2) R. Wagner, Technolog. Studien, Leipzig 1868 p. 39.

3) Die frühere Literatur über das Entsilbern des Werkbleies mittelst Zink ist zusammengestellt in Br. Kerl, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, 1865 Bd. IV p. 222.

Die zuerst beschriebene Methode von Francisco Marquez Millan¹⁾ (in England für W. G. Blagden patentirt) verläuft in nachstehender Weise. Ehe das Blei in den Entsilberungskessel abgelassen ist, wird es in einem Flammofen in gewöhnlicher Weise gefeint, d. h. durch ein oxydirendes Schmelzen von dem Gehalt an Kupfer, Antimon und Arsenik befreit; wenn das Blei nur etwas Schlacke enthält, kann man den feinnenden Umschmelzungsprocess unterlassen. Unter gewöhnlichen Umständen dauert letzterer ca. 12 Stunden. — Aus dem Flammofen sticht man das Blei direct in den vorsichtig erwärmten Entsilberungskessel ab und erhitzt bis auf etwa 430° C. Ein praktisches Kennzeichen für die erreichte richtige Temperatur ist, wenn man die Hand 2 $\frac{1}{2}$ Fuss weit von geschmolzenem Metall zu halten im Stande ist. Das Metall wird nun geschäumt und der abgekehrte Krätz in dem Flammofen der nächsten Charge zugefügt. Sobald dieses geschehen, setzt man mittelst eines durchlöchernten Löffels eine auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Proc. des Bleiquantums bemessene Menge Zink zu und lässt es langsam zergehen, um es dann tüchtig untereinander zu rühren. Das Zinkeinsetzen sowol als das Rühren geschieht mit dem sehr bequemen bedeckten durchlöchernten Löffel, an einem langen Stiel befestigt. Nach erfolgtem Umrühren wird in die Metallmasse ein elektrischer Strom geleitet, indem man sich eines Ruhmkorff'schen Apparates und 2—8 kupferner Poldrähte bedient. Die Einführung des nach Umständen 10—30 Minuten andauernden Stromes verursacht eine zitternde Bewegung im Metall, bis sich das silberhaltige Zink auf der Oberfläche des Bades zu sammeln beginnt; man bricht nun etwas mit dem Feuer ab und setzt den elektrischen Strom ab. Die Zinkdecke wird allmählig fest und kann mit Leichtigkeit entfernt werden. Die beste Temperatur hierzu ist 360—370° C. oder der beste Zeitpunkt dann, wenn sich am Rande des Bades ein fester Ring von $\frac{1}{2}$ Zoll Stärke gebildet hat. Sobald die Entfernung des Zinks geschehen ist, erhöht man wieder die Temperatur und wiederholt denselben Zinkzusatz je nach dem Silbergehalt des Bleies zweiauch dreimal. Wünschenswerth ist es, von Zeit zu Zeit einen Versuch zu machen, um die Grenze zu ermitteln, bei welcher das Blei hinreichend entsilbert ist. Man kann die Entsilberung hierbei nicht weiter als bis auf $\frac{1}{500}$ Proc. oder 0,00002 treiben. Der Silbergehalt des abgezogenen Bleischaums muss durch Zusetzen desselben nach und nach gewonnen werden. Das entsilberte Blei dagegen wird in einem Flammofen gereinigt und ca. 3 Stunden mit scharfer Flamme gepolt.

1) Mechanic's Magazine 1867 September p. 220; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 474; CLXXXVII p. 180; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 412; Monit. scientif. 1868 p. 186, 235; Polyt. Centralbl. 1868 p. 493.

Die Methode gestaltet sich in Betreff der Zeitdauer des elektrischen Stromes und des Zinkzusatzes stets verschieden.

Das zweite Verfahren von Clemens F. Flack¹⁾ verläuft in anderer Weise und hat das Verdienst, keinen weitem Apparat, als einen kleinen Schachtofen ausser dem Bleischmelzkessel zu bedürfen. Die wesentlichsten Bedingungen der Entsilberung durch die geringste Menge Zink liegen auch hierbei in der genauesten Innehaltung der Temperatur des geschmolzenen Bleies concentrirt; ausserdem muss auch hier das Zink nur in einzelnen Portionen zwei-, auch dreimal zugesetzt werden. Das Blei wird in einem Kessel geschmolzen, der an dem Boden ein Ablassrohr mit Hahn besitzt und auf 6—700° C. geheizt ist. Das Zink, $\frac{3}{4}$ —1 Proc. der Charge, wird zugesetzt und das Ganze umgerührt; nach 3 Stunden wird abgekühlt und das auf der Oberfläche des Metallbades gesammelte silber- und bleihaltige Zink sorgfältig abgezogen. Diese Operation wird 2—3 Mal wiederholt, stets mit geringen Mengen Zink. Der Zinkaufwand beläuft sich für alle 3 Operationen bei einem Silbergehalt von

1000 Gramm pro Tonne Blei auf $1\frac{1}{12}$ Proc. Zink von :									
1500	"	"	"	"	"	$1\frac{1}{4}$	"	"	"
3000	"	"	"	"	"	$2\frac{1}{2}$	"	"	"
5000	"	"	"	"	"	$1\frac{7}{8}$	"	"	"
9000	"	"	"	"	"	2	"	"	"

Das zurückgebliebene Blei hat dann immer ca. 5 Grm. Silber in der Tonne Blei; bei sorgfältigem Abzug des silberhaltigen Zinks bleibt noch weniger. Das letztere wird durch Aussaigern in einem Gefäss auf 3—8 Proc. Silbergehalt gebracht. Das entsilberte Blei wird in einem Schachtofen mit einer kieselreichen Schlacke von 33 Proc. Säuregehalt niedergeschmolzen. Als Zuschlag kann man verschiedene Materialien gebrauchen; Eisenschlacken, künstliche oder natürliche Mergel, Kalkstein oder Thoneisenstein u. dgl. Dieselben müssen allerdings durch Sand- oder Kalkzusätze auf den richtigen Säuregrad gebracht werden, der nothwendig ist, um das Zink in die Schlacke zu führen.

Um möglichst wenig Bleiverlust zu haben, ist es wesentlich, die Pressung der Luft 6,4 Z. Wasser nicht übersteigen zu lassen. Das niedergeschmolzene Blei wird noch in einem besondern Kessel mittelst Rührens mit grünem Holz gereinigt, worauf sich die leisesten Spuren von Zink und Eisen entfernen. Das so erhaltene Blei ist frei von fremden Metallen, z. B. Kupfer, Eisen, Zink, Antimon oder Wismuth. Nur bei höherem Antimongehalt des Werkbleies bleibt noch eine geringe Spur von Antimon im entsilberten Blei zurück. In

1) Clemens F. Flack, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 412; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 180; Polyt. Centralbl. 1868 p. 774.

diesem Falle muss das bereits gereinigte Blei in einem Calcinirofen zur Rothgluth erhitzt oder mit einem Zusatz gewöhnlichen Kochsalzes geschmolzen werden. Ist der Antimongehalt sehr bedeutend, so schmilzt man das von der Entsilberung kommende Blei sofort im Calcinirofen und entfernt gleichzeitig das Zink vermittelt Rühren mit grünem Holz — auch Dampfstrahlen lassen sich hierbei anstatt des Holzes anwenden — oder mit Chlorblei. Das silberreiche Zink soll ebenfalls in einem kleinen Schachtofen niedergeschmolzen werden, unter Bildung einer Schlacke von 30 Proc. Kieselerde. Beim Niederschmelzen soll kein Silberverlust statthaben und man kann die Windpressung hierbei auf 18 Centimeter Wassersäule steigern. Das erhaltene zinkfreie Reichblei kann zum Treiben kommen und das Zinkoxyd in einem Wassercondensator aufgefunden werden. Diese Schachtofenarbeit ist der Trennung mittelst Säuren oder durch trockne Destillation vorzuziehen.

Die Berg- und hüttenmännische Zeitung ¹⁾ bringt eine Schilderung der Entsilberung des Werkbleies durch Zink. Zur Entsilberung dient eine Batterie von drei Pattinson'schen Kesseln. Man schmilzt in jedem der beiden Seitenkessel 250 Ctr. Werkblei mit 11—18 Quentchen (Pfundtheilen) Silber ein und nimmt dann zur Ermittlung des Silbergehaltes behufs Normirung der Anlage Probe, nachdem der oberflächlich entstandene Bleidreck abgezogen. Auf die Oberfläche des geschmolzenen Bleies setzt man 260 Pfd. Zink in Platten, rührt, wenn dieses eingeschmolzen, $\frac{1}{2}$ Stunde von zwei Seiten mit flachen durchlöcherter Kellen, lässt dann bei unterbrochener Feuerung 3 Stunden abkühlen, bis sich oberflächlich eine Kruste von silberreichem Zink gebildet hat, und schöpft diesen Zinkschäum mittelst durchlöcherter flacher Kellen so lange in den mittleren Kessel über, bis sich Ränder von krystallisirtem Blei bilden. Hierauf macht man das Blei wieder heisser, setzt 95 Pfd. Zink zu, wiederholt das Rühren etc. und beschliesst die Entsilberung durch einen dritten Zusatz von 40 Pfd. Zink, so dass man im Ganzen 395 Pfd. Zink verwendet. Nach jedem Entzinken nimmt man Probe und die Entsilberung ist vollendet, wenn das Armblei (154 Ctr.) höchstens noch 0,05 Quentchen Silber im Centner enthält. Das Einschmelzen dauert 4—5 Stunden und das dreimalige Entsilbern etwa 19 Stunden. Behufs Entzinkung des Armbleies setzt man auf 154 Ctr. davon $1\frac{1}{2}$ Ctr. Stassfurter Kalisalz und $1\frac{1}{2}$ Ctr. schwefelsaures Bleioxyd und bringt in das schwach rothglühende Blei auf den Boden des Kessels an einem Hebel ein Stück Holz, welches verkohlt und durch die

1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 163; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 232; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1271; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 214.

entwickelten Gase Blei und Zusätze in innige Berührung bringt (Polen), so dass das aus letzteren entstandene Chlorblei Chlor an das Zink im Armblei abgeben und dessen Reinigung herbeiführen kann. Wendet man bei diesem Polen eine zu hohe Temperatur an, so geht die Entzinkung des Bleies weniger vollständig vor sich, indem Zink vom Kohlenstoff wieder reducirt zu werden scheint. Diese Operation, während welcher man den Kessel zur Abführung der Dämpfe mit einem mit Thür versehenen Blechdom bedeckt erhält, dauert etwa 24 Stunden und ist vollendet, wenn eine genommene Probe die Anlauffarben des reinen Bleies zeigt. Man zieht dann die Salzschlacke ab und kellt die Armwerke behuf des Raffinirens aus. Letztere Operation ist noch erforderlich, weil das Antimon nicht hinreichend bei dem Entzinkungsprocess entfernt werden kann, während das Kupfer aus dem Werkblei schon beim Entsilbern durch Zink aufgenommen und letzteres aus dem Armblei durch Chlorblei weggeschafft wird. Behufs der Refination des entzinkten Armbles schmilzt man 200 Ctr. im Treibofen ein, nimmt die entstandene Bleikrätze ab, erzeugt bei angelassenem Gebläse Abstrich, welcher das Antimon enthält, sticht das entabstrichte Metall in einen Herd ab und kellt in Formen aus, wo dann ein ausgezeichnet reines, weiches Blei mit schönen krystallinischen Figuren auf der Oberfläche erfolgt, welches reiner als das durch den Pattinson'schen Process erzeugte Blei ist. Der Abstrich dient zur Hartbleifabrikation, die Bleikrätze wird im Treibofen abgesaigert und giebt Saigerblei zum Raffiniren und Saigerkrätze. Zur Abscheidung des Silbers aus dem Zink wird der Zinkschaum (etwa 170 Ctr. von 250 Ctr. Werken) in dem mittlern Kessel in Fluss gebracht, der entstandene Zinkstaub mit 2—4 Pfd. Silber im Centner (etwa 30,8 Ctr.) weggenommen, dann der zurückbleibende Zinkschaum ausgekellt, das rückständige ausgesaigerte Blei aber behufs der Entsilberung noch mit 15—20 Pfd. Zink umgerührt. Dabei erhält man Armblei, welches mit Kalisalz und schwefelsaurem Bleioxyd entzinkt wird, und Zinkschaum, welcher in den Entsilberungskessel zurückgeht.

Auch B. Illing¹⁾ bespricht den gleichen Gegenstand. Nach seinen Erfahrungen sind beim Abtreibprocess die Verarbeitungskosten abhängig von dem Silbergehalt des verarbeiteten Bleies, beim Pattinsoniren aber stehen sie nahezu in demselben Verhältniss, wie der Silbergehalt des Bleies, so dass letzterer Process, welcher ausserdem reinere Bleie giebt, so recht eigentlich für ganz silberarme Bleisorten

1) B. Illing, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1868 XVI p. 49; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 311 u. 329.

geschaffen ist, deren Zugutemachung durch den Treibprocess nicht mehr möglich ist. Während auf den Oberharzer Hütten Werkblei unter 3 Quint (Pfundtheil) Silbergehalt nicht mehr treibwürdig ist (bei 7 Sgr. Verarbeitungskosten pro Ctr. Werkblei und 10 Proc. Bleiverlust), wird Blei mit 0,75 Quint Silber noch vortheilhaft dem Pattinsoniren unterworfen. Die von Parkes erfundene und namentlich zu Tarnowitzer Hütte versuchte Entsilberung des Werkbleies durch Zink hat früher um deswillen keinen Eingang gefunden, weil das entsilberte zinkhaltige Blei schwierig zu reinigen war und aus der Zinksilberlegirung das Silber sich nicht ohne grosse Verluste gewinnen liess. Der letztere Process ist jedoch 1866 von einigen Hüttenbesitzern in der Eifel (Pirath und Jung in Commern, Herbst in Call bei Mechernich) unter leichter Ueberwindung der früheren Schwierigkeiten wieder aufgenommen, um im Vergleich zum Pattinsoniren an Arbeitskräften zu sparen.

1) Auf den rheinischen Hütten schmilzt man das Werkblei sehr hitzig ein, bis ein auf die Oberfläche geworfenes Stückchen Zink schmilzt, setzt dann das Zink zu und rührt nach dessen Schmelzen 20 bis 30 Min. lang bei starkem Feuer mittelst eines durchlöcherten Löffels sehr sorgfältig um. Das Zink setzt man in 3 Perioden zu, anfangs $\frac{2}{3}$, dann $\frac{1}{4}$ und zuletzt $\frac{1}{12}$ der ganzen erforderlichen Menge. Bei mit nassen Kohlen bedecktem Rost lässt man darauf das Blei sehr langsam abkühlen, damit sich die leichtere Silberzinklegirung möglichst vollständig an die Oberfläche begeben kann, und hebt diese, so wie die Ansätze an dem Kesselrand mittelst eines Schaumlöffels mit der Vorsicht ab, dass keine Stücke in den Kessel zurückfallen, dort wieder aufschmelzen und den Silbergehalt erhöhen. Man hört mit dem Abschäumen auf, wenn eine zu starke Randbildung eintritt oder sich oberflächlich Bleikrystalle zeigen. Dann erhitzt man den Kessel wieder bis zur Schmelzhitze des Zinks, fügt die zweite Portion Zink nach, rührt um, schäumt ab und wiederholt den Process zum dritten Male, wobei man sehr reichlich Zinkschaum nimmt, bis die Bildung von Bleikrystallen deutlich hervortritt und man einer hinreichenden Entsilberung versichert ist. Den verschiedenen Silbergehalten in 1000 Kilogr. Blei entsprechen nachstehende Zinkzusätze:

Silber.	Zink.
250 Grm.	$1\frac{1}{4}$ Proc.
500 "	$1\frac{1}{3}$ "
1000 "	$1\frac{1}{2}$ "
1500 "	$1\frac{2}{3}$ "
3000 "	2 "
4000 "	2 "

Die relative Abnahme des Silbergehaltes nach den verschiedenen

Zinkzusätzen variirt sehr auf verschiedenen Hütten, wie nachstehende Beispiele zeigen:

	Schliessemar.	Clausthal.
Werkblei	100	100
Nach dem 1. Zusatz . . .	74	20
	$\left. \begin{array}{l} 3/4 \\ 2/9 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1/3 \\ 1/16 \end{array} \right\}$
" " 2. "	17	3,36
Entsilbertes Armblei . .	2,2	0,4
	$\left. \begin{array}{l} 1/8 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1/8 \end{array} \right\}$

Die beobachtete Erscheinung, dass bei einem silberreicheren Werkblei (Clausthaler Hütte) eine raschere Entsilberung ohne Erhöhung des Zinkzusatzes herbeigeführt wird, als bei einem ärmeren (Schliessemar) erklärt sich vielleicht dadurch, dass unabhängig von dem im Blei enthaltenen Silber erst das Blei eine gewisse Menge Zink aufnimmt, dann erst die zum Silber nicht verwandte Zinkbleilegirung das Silber ausscheidet und darauf das Zink sich mit diesem Silber in grösseren Mengen bis zur Sättigung verbindet. Es empfiehlt sich deshalb zur Ersparung an frischem Zink, den noch überschüssiges, mit Silber noch nicht gesättigtes Zink enthaltenden Schaum vom zweiten und dritten Entsilbern wieder zur Entsilberung zu nehmen. Weitere Erfahrungen und Analysen haben ergeben, dass das Zink mit dem Silber zugleich das Kupfer aufnimmt, nicht aber das Antimon und Eisen, wie nachstehende Probenreihe von einem Schliessemarer Werkblei zeigt:

	a.	b.	c.	d.
Antimon	0,035 Proc.	0,034 Proc.	0,048 Proc.	0,046 Proc.
Kupfer	0,161 "	0,003 "	0,007 "	0,008 "
Eisen	0,005 "	0,006 "	0,003 "	0,004 "
Zink	0,006 "	0,227 "	0,541 "	0,777 "
Silber	0,0283 "	0,021 "	0,005 "	0,00062 "

a. Eingesetztes Werkblei. b. Nach dem 1. Zinkzusatz. c. Nach dem 2. Zinkzusatz. d. Entsilbertes Armblei.

Das zinkhaltige Armblei wird zur Reinigung von seinem Zinkgehalt auf den Hütten am Bleiberge bei Mechernich und zu Call auf verschiedene Weise behandelt, entweder mit Chlorblei (Patentverfahren von Herbst und Wassermann), im Flammofen unter einer Kochsalzdecke (Verfahren von E. Pirath) oder durch Umschmelzen mit Puddelschlacken in einem Schachtofen (Verfahren von Flach).

Nach dem Verfahren von Herbst und Wassermann wird das Blei gleich nach der Entsilberung 24 Stunden lang unter einer Decke von $3\frac{1}{2}$ Proc. Chlorblei erbitzt, um in eine Schlacke überzuführendes Chlorzink zu bilden. Das Chlorblei stellt man durch Behandlung von Hüttenrauch mit Salzsäure dar. Das feuchte, nur 62 Proc. statt 74 Proc. Blei enthaltende Chlorblei wird im Metallbad in mässiger Temperatur öfters umgerührt, wobei der Kessel zur Ent-

fernung der übelriechenden Dämpfe mit einem Blechtrichter bedeckt wird. Die Reinigung ist vollendet, wenn ein Problock Regenbogenfarben zeigt und das Blei rein aus der Kelle fliesst, ohne dabei zu erstarren und einen Schwanz zu bilden. Ein Antimongehalt veranlasst ein gestricktes Gefüge auf der Oberfläche des Bleies, welches dann nach Abzug der Chlorzinkschlacke mit etwas gebranntem Kalk angesteift und 24 Stunden lang und mehr einer dunkeln Rothgluth ausgesetzt wird, wobei das Antimon oxydirt und grossentheils entfernt wird, wie nachstehende Analysen von auf der Herbst'schen Hütte gereinigtem Blei zeigen:

	a.	b.	c.
Antimon	0,046 Proc.	0,070 Proc.	0,003 Proc.
Kupfer	0,008 "	0,011 "	0,007 "
Eisen	0,004 "	0,005 "	0,005 "
Zink	0,777 "	0,005 "	0,003 "
Silber	0,00062 "	0,00062 "	0,00062 "

a. Entailbertes Blei. b. Entzinktes Armblei vor dem Raffiniren. c. Kauffblei nach dem Raffiniren. Das Antimon ist beim Entzinken wol als Chlorantimon zum Theil entfernt; die Zunahme des Kupfergehaltes lässt sich daraus erklären, dass das Blei aus dem unreinen Chlorblei Kupfer aufgenommen hat.

Pirath's Verfahren auf der Bleihütte in der Mühlengasse bei Commern besteht darin, das zinkhaltige Blei 8—10 St. lang unter einer Kochsalzdecke von 1 Proc. zu polen, wobei sich anfangs Bleioxyd bildet, welches aus dem Kochsalz unter Bildung von Bleioxydnatron Chlor frei macht, dieses sich direct mit Zink, dann aber auch mit Blei verbindet, welches als Chlorblei in vorhiniger Weise wirkt. Nach diesem Verfahren dargestelltes Armblei enthielt:

Kupfer	. . .	0,0021 Proc.
Antimon	. . .	0,0028 "
Eisen	. . .	0,0179 "
Zink	. . .	Spur.

Nach Flach's Methode¹⁾ schmilzt man das zinkhaltige Blei mit Puddelschlacken und Sand in einem kleinen Schachtofen um, wobei sich das Zink zum grössten Theil verschlackt, zum minderen verflüchtigt. Das in einen eisernen Kessel abgestochene Blei wird noch 1 Stunde lang gepolt, und es enthielten zwei nach diesem Verfahren auf Burgfeyer Hütte dargestellte Bleisorten:

Antimon.	. . .	0,0015 Proc.	0,002 Proc.
Kupfer	. . .	Spr.	0,006 "
Eisen.	. . .	Spr.	0,004 "
Zink	. . .	—	0,003 "
Silber	. . .	0,0004 "	0,0009 "

1) D. Jahresbericht p. 95.

Dieses Verfahren möchte den vorhergehenden in ökonomischer Beziehung und hinsichtlich der Gleichmässigkeit des Produktes nachstehen.

Zur *Entsilberung der bleiischen Silberzinklegirung* wird dieselbe zunächst in einem Kessel eingeschmolzen, wobei Blei mit einer geringen Menge Silber und Zink flüssig werden, das silberhaltige Zink aber als staubförmige Masse oben auf schwimmt. Man lässt das Blei in einen darunter stehenden zweiten Kessel ab und verschmilzt den Zinkstaub im Krummofen mit Puddlingsschlacken und Koks, wobei Reichwerke zum Abtreiben entstehen und das Zink zum Theil verschlackt, zum Theil verflüchtigt wird. Um dem ausgesaigerten Blei seinen geringen Silbergehalt noch zu entziehen, lässt man dasselbe langsam abkühlen, wobei silberhaltiges Zink als Schaum an die Oberfläche geht. Solches Saigerblei auf der Herbst'schen Hütte enthielt vor dem Abnehmen des Zinkstaubes:

Antimon	0,128 Proc.
Kupfer	0,018 "
Eisen	0,005 "
Zink	0,998 "
Silber	0,050 "

Mit der Zusammensetzung des ursprünglichen Werkbleies verglichen hat das Saigerblei an Kupfergehalt von 0,161 Proc. bis 0,018 Proc. verloren, während der Antimongehalt von 0,085 Proc. auf 0,128 Proc. gestiegen ist. Nach auf rheinischen Hütten gemachten Erfahrungen erhält man 2, 4, 6, 7 und 9 Proc. Zinkrückstände von Werkblei mit resp. 250, 1000, 3000, 5000 und 8000 Grm. Silber.

2) Bei Versuchen auf Clausthaler Hütte¹⁾ im Nov. und Dec. 1867 und Jan. 1868 wurden 4000 Ctr. Werkblei mit 0,285 Proc. Kupfer, 0,003 Proc. Eisen und 0,442 Proc. Antimon und 12—13 Quint Silber im Ctr. in Chargen von 250 Ctr. in einem Pattinsonirkessel möglichst hitzig eingeschmolzen, die Schlickerwerke abgezogen und zu drei Malen mit resp. 260, 100 und 40 Pfd., zusammen 400 Pfd. Zink behandelt, wobei Armblei mit 0,05 Quint Silber erfolgte. Nach vollendeter Entsilberung entzinkte man das Armblei während 24 Stunden unter öfterem Polen mit 2 Proc. Stassfurter Kaliabrams Salzen im Kessel, deren Gehalt an Chlormagnesium wegen Entwicklung von Salzsäure daraus besonders förderlich wirken sollte. Das Entzinken verlief so gut, wie mit Chlorblei, und es entwickelten sich keine so übelriechenden Dämpfe. Wirksamer wurde später ein Gemenge von Abramsalzen und schwefelsaurem Bleioxyd

1) D. Jahresbericht p. 99.

befunden. Das entsilberte und entzinkte Armblei war aber in Folge eines Antimongehaltes noch zu hart und spröde und liess sich nach dem Herbst'schen Verfahren selbst bei 72stündiger Behandlung mit Kalk nicht hinreichend reinigen, sondern enthielt noch:

Antimon	0,1963 Proc.
Kupfer.	0,0062 "
Eisen	0,0037 "
Zink	0,0043 "

Die Krätzen vom Raffiniren im Kessel und Treibofen wurden verfrischt, das erfolgende Blei raffinirt und die Krätzen davon auf Hartblei verschmolzen. Den Zinkschaum saigerte man nach oben angegebenen Verfahren aus, das Saigerblei enthielt nach Wegnehmen des Zinkschaums noch 0,5 Quint Silber und wurde dem Werkblei vor der dritten Entsilberung zugesetzt. Der Zinkstaub wurde im Bleisteinofen unter Zuschlag von 100 Proc. Bleistein und 100 Proc. Okerschen Kupfererzschlacken auf Werkblei durchgestochen, und zwar bei möglichst niedrigerer Temperatur und 3 Linien Quecksilberpressung zur Vermeidung von Silberverlusten. Versuche, aus dem Zinkstaub mittelst verdünnter Schwefelsäure das Zink auszuziehen, um den entstehenden Rückstand verbleien zu können, fielen ungünstig aus; es wurde nur als Oxyd vorhandenes Zink gelöst, wenig aber die Zinksilberlegirung angegriffen, indem sie sich mit unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd überzieht. Bei dem Versuche hat der Verlust an Blei und Silber resp. 3,17 und 0,862 Proc. betragen, während derselbe beim Pattinsoniren resp. 5—5 $\frac{1}{2}$ Proc. und 1,6 Proc. ausmacht. Die Kosten pro Centner Werkblei werden 9 Gr. 9,31 Pf. betragen und sich noch durch weitere Verbesserungen des Processes und der Apparate herabbringen lassen.

Während hinsichtlich der *Qualität der Produkte* der Abtreibeprocess dem Pattinsoniren und der Verzinkung nachsteht, so giebt letztere ein weit kupferärmeres, unter Umständen wol etwas antimonhaltigeres Blei, als das Pattinsoniren, wie die S. 103 angeführten Bleianalysen zeigen. In *ökonomischer Beziehung* ist zu bemerken, dass die Kosten der Verarbeitung eines Centners Werkblei betragen

beim Abtreiben . . .	7 $\frac{1}{2}$ Gr.	
„ Pattinsoniren 15	„	
„ Zinkprocess . 10	„	
und der Bleiverlust		
beim Abtreiben . . .	9 Proc.	} der Anlage im verarbeiteten Werkblei.
„ Pattinsoniren 3,5	„	
„ Zinkprocess . 3,73	„	

Der Zinkentsilberungsprocess liefert ein Handelsprodukt von mindestens derselben Güte, wie der Pattinson'sche Krystallisationsprocess und gewährt, selbst abgesehen von dem höheren Silber-

	Kupfer.	Antimon.	Eisen.	Zink.
Gutes Harzer Muldenblei nach Streng . .	0,2	Spr.	—	—
" " " " "	0,122	0,225	0,005	0,001
" " " " "	0,055	0,168	0,003	0,012
" " " " von Lautenthaler Hütte	0,07	0,240	0,005	0,015
Gutes Harzer Muldenblei nach Dr. Schmidt von Lautenthaler Hütte	0,132	0,088	0,004	0,003
Gutes Harzer Muldenblei nach v. Graba von Lautenthaler Hütte	0,124	0,150	Spr.	0,123
Gutes Harzer Muldenblei nach Streng von Lautenthaler Hütte	0,1042	0,0384	0,0043	—
Gutes Harzer Muldenblei nach Dr. Hilgenberg von Clausthaler Hütte	0,081	0,023	0,0086	0,013
Raffin. Harzblei von Altenau nach Streng .	0,017	0,016	0,003	0,009
" " " " " Weyand	0,020	0,040	0,0035	0,008
" " " " " Streng	0,026	0,017	0,013	0,009
" " " " " Eich	0,026	0,016	0,012	0,009
" " " " " Weyand	0,022	0,033	0,004	Spr.
" " " " " Lautenthal	0,017	0,025	0,004	Spr.
" " " " " Clausthal v. Dr. Hampe	0,00096	Spr.	0,003	0,0042
" " " " " Altenauer „ „ „ „	Spr.	0,006	0,004	0,006
" " " " " Lautenth. „ „ „ „	0,039	0,004	0,004	—
" " " " " Stolberg „ „ „ „	0,0396	0,0025	0,0051	0,001
" " " " " Villacher Blei „ „ „ „	0,0387	0,8083	0,0046	—
" " " " " Englisch best selected „ „ „ „	0,0374	0,0016	0,0044	—
Pirath und Jung doppelt raffinirt nach Streng	0,026	0,053	0,003	0,001
Locke Blackett & Co. London nach Eisenhuth	0,026	0,007	0,006	0,009
Friedrichshütte, Marke Tarnowitz nach Löwig	0,051	0,007	0,006	0,001
W. Blackett selected nach Eisenhuth	Spr.	0,026	0,0041	0,0039
" " " " Hampe	Spr.	0,015	0,0042	0,0008
Herbst & Co. nach Eisenhuth	0,041	0,061	0,002	0,004
" " " " Hampe	0,0271	0,0037	0,0052	Spr.
Mechernicher Verein von Eisenhuth	—	—	0,02	0,03
" " " " Hampe	0,0280	0,0008	0,0049	Spr.
" " " " Hampe	0,0318	0,0059	0,0016	0,0037
" " " " Hampe	Spr.	0,004	0,0056	0,0024
" " " " Hampe	0,007	0,003	0,005	0,003
" " " " Hampe	Spr.	0,0015	Spr.	Spr.
" " " " Hampe	0,006	0,002	0,004	0,003
" " " " Hampe	0,0023	0,0031	0,0017	0,0026
" " " " Hampe	0,0021	0,0028	0,0179	Spr.
" " " " Hampe	0,0034	0,0081	0,0009	0,0013
Von Clausthaler Hütte, nur im Kessel raffinirt	0,0062	0,1963	0,0037	0,00111
Von Clausthaler Hütte, im Treibofen raffinirt	0,0076	0,0098	0,0013	0,0026

ausbringen, einen Nutzen von 40 Thlr. 18 Gr. 8 Pf. pro 100 Ctr. Urwerkblei in den Erzen, gestattet ferner eine Verminderung des Betriebskapitals der Silberhütten, da das in Arbeit gegebene Blei in kurzer Zeit fertige Handelswaare ist und grosse Vorräthe an Zwischenprodukten nicht zu halten sind. Auch ist der Erfolg des neuen Processes weniger von einem bestimmten Reinheitsgrade des Bleies abhängig, als beim Pattinsoniren und man braucht nur das entsilberte Produkt zu raffiniren, in Folge dessen die Raffinirkrätzen silberarm ausfallen. Der neue Process erfordert nur $\frac{1}{4}$ der Arbeiterzahl vom Pattinsoniren und weniger kräftige Arbeiter, auch ist die Arbeit gesund und führt weniger Bleivergiftungen herbei. Der Zinkentsilberungsprocess ist etwas abweichend von dem bei obigen Versuchen angewandten Verfahren current auf den Oberharzer Hütten eingeführt. Die Abweichungen bestehen hauptsächlich darin, dass man zum Absaigern des Zinkschaumes keinen besonderen Kessel anwendet, sondern den Zinkschaum aus zwei Arbeitskesseln in einen geheizten Mittelkessel bringt und bei der Entzinkung ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Stassfurter Abraumsalz anwendet.

Neuerdings hat man das kostspielige schwefelsaure Bleioxyd durch saures schwefelsaures Natron ersetzt, welches aus den Schwefelsäurefabriken erfolgt und aus den Chlormetallen Chlor oder Salzsäure frei macht. Das entzinkte Armblei hat man versuchsweise nochmals 12—24 Stunden im Entzinkungskessel raffinirt. In Arbeit genommenes Werkblei mit

Antimon	0,6208 Proc.
Kupfer	0,1070 "
Eisen	0,0032 "
Zink	0,0013 "
Silber	0,1200 "

gab nach dem Entzinken mit Bleisulphat und Kalisalz, je nach dem Raffiniren, Armblei von folgender Zusammensetzung:

	12 St. im Kessel.	24 St. im Kessel.	Im Treibofen.
Kupfer	0,0054 Proc.	0,0064 Proc.	0,0062 Proc.
Antimon	0,0096 "	0,0080 "	0,0058 "
Eisen	0,0034 "	0,0019 "	0,0018 "
Zink	0,0034 "	0,0024 "	0,0024 "
Silber	0,00063 "	0,00063 "	0,0013 "

Daher gewährt der Process auf den Oberharzer Hütten weit mehr Vortheile, als z. B. auf Friedrichshütte bei Tarnowitz, wo man billige Steinkohlen hat. Schlacken vom Verschmelzen des Zinkstaubes enthielten 24—26 Proc. Kieselsäure und 8—9,5 Proc. Zink.

Die Verarbeitungskosten betragen pro Centner Werkblei 10 Sgr. 9,1 Pf., nämlich an Löhnen 2 Sgr. 0,7 Pf. und an Materialien 8 Sgr. 8,4 Pf. Im Vergleich zum Pattinson'schen Process stellt sich in

ökonomischer Beziehung die Zinkentsilberung um so günstiger, je theurer das Brennmaterial ist.

Entsilberung von Schwarzkupfer.¹⁾ — Die in neuerer Zeit angewandte Methode, Kupfergranalien mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, um ihren Silber- und Goldgehalt im Rückstande zu behalten, hat den Uebelstand, dass als Hauptprodukt Kupfervitriol erfolgt, welcher häufig nicht so gut verwerthet werden kann, wie metallisches Kupfer. Man hat deshalb auf manchen Hüttenwerken zur Erzielung metallischen Kupfers²⁾ den Process so ausgeführt, dass man die Kupfergranalien in einem Flammofen möglichst vollständig calcinirt, das entstandene Kupferoxyd mahlt und siebt, das Mehl mit Eisenvitriol oder Schwefelkies so stark röstet, dass nur Silbervitriol unzersetzt bleibt, dagegen aller Kupfervitriol zerlegt wird. Da bei diesem Verfahren leicht auch etwas schwefelsaures Silberoxyd sich zerlegt und die nach dem Auslaugen des schwefelsauren Silberoxydes nach Ziervogel gebliebenen Rückstände silberhaltig ausfallen, so werden dieselben, wenn ihr Silbergehalt eine gewisse Grenze übersteigt, noch feucht mit Kochsalz chlorirend geröstet und nach Augustin's Verfahren mit heisser Kochsalzlauge extrahirt. Aus den silberhaltigen Laugen wird das Silber durch Kupfer niedergeschlagen. Die ausgelaugten Rückstände gehen in die trockne Kupferarbeit zurück. — Goldhaltige Schwarzkupfer lassen sich dadurch entgolden, dass man sie granulirt, calcinirt und feinmahlt, siebt und nach Plattner's Methode das Gold durch Chlorgas extrahirt.

In Paris ist eine neue Silberlegirung aufgetaucht, die den Namen Drittel-Silberlegirung (*alliage tiers-argent*) erhalten hat³⁾. Diese Legirung, welche sicherlich grosse Verbreitung finden wird, besteht, wie ihr Name andeutet, aus $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Nickel. Dieses Metallgemisch ganz homogen darzustellen, gelang erst nach vielen Versuchen, hat aber jetzt gar keine Schwierigkeiten. Der Verkaufspreis dieser Legirung ist 90 Francs per Kilogr. Für 75 Francs wird sie alt wieder angenommen. Die aus derselben angefertigten Essbestecke und Tafelgeschirre lassen nichts zu wünschen übrig; sie besitzt grössere Härte als Silber und lässt besser ciseliren als letzteres. Sind wir recht unterrichtet, so gehört die Idee dieser Drittel-Silberlegirung und die gelungene Ausführung derselben Herrn Alfred Ja-

1) Vergl. B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde 1865 Bd. IV p. 274 u. 314.

2) Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 19; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 433.

3) Les Mondes 1868 XV p. 557; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 356; Bayer. Kunst- u. Gewerbl. 1868 p. 372; Polyt. Centralbl. 1868 p. 775; Polyt. Notizbl. 1868 p. 96; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 372.

loureau an, demselben, welcher, im Vereine mit seinem Bruder, die aus asphaltirtem Papier bestehenden Röhren erfunden hat. Später verband sich de Ruolz mit den Erfindern dieses neuen Industriezweiges und ist jetzt Besitzer des Patentes; betrieben wird der neue Industriezweig von Musset, Goldarbeiter, *Successesseur de Lebrun* (116, *rue de Rivoli*) in Paris.

Fr. Toberer¹⁾ (in Nürnberg) liess sich (in Bayern) ein Verfahren der galvanischen Versilberung von Haken und Oesen aus Eisendraht patentiren. Die aus Eisendraht angefertigten Objecte werden in einen kupfernen Kessel, in welchem sich verdünnte Schwefelsäure befindet, mittelst Zink eingehalten, bis das Eisen Reinheit und Glanz erhält. Die auf diese Weise präparirte Waare wird sodann in Wasser abgewaschen und derselben hierauf ein gleiches Bad von schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Kupfer und Cyankalium gegeben. Mit Anwendung von vier Apparaten wird das Präparat so lange galvanisirt, bis auf den Haken und Oesen ein reiner Messingüberzug erscheint. Nach dieser Erscheinung wird wieder ein Bad von salpetersaurem Silber, Cyankalium und schwefelsaurem Natron angewendet, bis endlich die Waare die nöthige silberweisse Farbe erhält. Das neue Fabrikat entspricht allen Anforderungen. Es ist nicht nur die Waare eine viel dauerhaftere, weil der zu derselben verwendete Eisendraht viel stärker ist als Messingdraht, sondern auch die Versilberung wird weit weniger leicht abgenutzt als bei den aus Messingdraht gefertigten und galvanisch versilberten Sorten. Ueberdies stellen sich die neuen Fabrikate sowol des billigen Rohmaterials, als auch der geringeren Herstellungskosten wegen als beachtenswerther Handelsartikel dar.

Paul Weiskopf²⁾ (in Görlitz) beschreibt ein neues Verfahren der Darstellung dünner Silberfolie. Eine Glastafel wird mit Eisenoxyd geputzt und nachträglich mit Alkohol abgespült, den man freiwillig verdunsten lässt. Hierauf bereitet man sich stets frisch eine Versilberungsflüssigkeit für Spiegelglas. (Für besonders empfehlenswerth hält der Verf. die Versilberungsmethode von Liebig.) Die Scheibe wird hierauf in eine schwache Schale von Glas oder Porcellan gebracht, doch so, dass zwischen dem Boden des Gefässes und der Scheibe ein Zwischenraum von wenigstens $\frac{1}{2}$ Zoll ist. Verf. benützt dazu kleine Halbkugeln von Glas (Thieraugen), die mit der ebenen Fläche auf dem Boden des Gefässes liegen; auf diese legt er die Scheibe. Ueber diese Scheibe kann man, wenn das Gefäss hoch genug

1) Fr. Toberer, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1867 p. 263; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 263; Kurhess. Gewerbebl. 1868 p. 1157; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 234; Polyth. Centralbl. 1868 p. 422.

2) Paul Weiskopf, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 8.

ist, noch eine oder mehrere schichten. — Nun wird die eben mit der Reduktionsflüssigkeit vermischte Versilberung in die Schale gegossen und am Licht in einem geheizten Zimmer so lange ruhig stehen gelassen, bis sich alles Silber ausgeschieden, was man daran erkennt, dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen wasserhell ist. Die Scheiben werden dann vorsichtig, am besten mit einem pneumatischen Halter, herausgehoben, mit Wasser gut abgespült und trocknen gelassen. Die getrocknete Silberfläche, die bei richtiger Manipulation ganz rein und glänzend sein muss, übergiesst man mit concentrirtem Rohcollodium, dem man einige Tropfen ätherisches Oel zugesetzt hat. Nachdem der Ueberzug 1 bis 2 Tage in gewöhnlicher Temperatur getrocknet hat, legt man die Scheiben in kaltes Wasser. Nach wenigen Stunden kann man das Silberhäutchen mit Leichtigkeit abziehen, worauf es zwischen Fließpapier getrocknet und aufbewahrt wird. — Misslungene, gelblich oder bläulich gefärbte Häutchen, setzt man einige Secunden der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, wodurch sie ein regenbogenfarbiges Ansehen bekommen. — Das auf der obern Fläche der Scheiben und an den Wänden der Schale ausgeschiedene Silber wird gesammelt und zu salpetersaurem Silberoxyd umgearbeitet. — (Specielle Anfragen ist der Verf. bereit, zu beantworten.)

A. Christomanos¹⁾ beschrieb eine neue Methode der Silberprobe mittelst Sauerstoffgas, wodurch der Muffelofen und dessen umständliches Heizen wegfällt. Es sei auf die Abhandlung verwiesen.

Gold.

Um Gold, das durch andere Metalle verunreinigt ist, zu reinigen, sowie um sprödes Gold geschmeidig zu machen, wendet J. B. Miller²⁾, (Probirer in Sydney, Neusüdwaies) Chlorgas an, welches mit dem flüssigen Metall in Berührung gebracht wird. Das Gold wird in einem guten Thontiegel eingeschmolzen, der zuvor in eine heisse concentrirte Boraxlösung getaucht und dann getrocknet wird, damit seine Wandung möglichst wenig geschmolzenes Chlorsilber einsaugt. Das Gold wird mit ca. 0,75 Proc. seines Gewichts an Borax in den Tiegel eingetragen und dieser wird mit einem in seiner Mitte von einer kleinen Oeffnung durchbohrten, dicht schliessenden Deckel bedeckt in den Ofen eingesetzt. Sobald das Metall in Fluss gerathen ist, wird ein aus feuerfestem Thon bestehendes Rohr von ca. $\frac{3}{16}$ Zoll

1) A. Christomanos, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 318.

2) J. B. Miller, Mech. Magazine 1868 p. 145; Bull. de la soc. chim. 1868 X p. 319; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 251; Polyt. Centralbl. 1868 p. 984; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 234.

lichter Weite so in die Oeffnung des Tiegeldeckels gesteckt, dass es bis zum Boden des Tiegels in das flüssige Gold hineintaucht. Das obere Ende dieses Thonrohres steht mittelst eines Rohres von vulkanisirtem Kautschuk mit einem vor der Hitze der Feuerung geschützten Glas- oder Steinzeuggefäß in Verbindung, in welchem Chlor entwickelt wird; dieses Gefäß ist mit einem 6 Fuss langen, an seinem untern Ende in die chlorentwickelnde Flüssigkeit tauchenden Sicherheitsrohre versehen, in welchem die Flüssigkeit so hoch steht, dass das Gas die nöthige Pressung erhält, um durch das über dem Ende des Thonrohres stehende Gold hindurchdringen zu können. Man leitet das Chlorgas ca. 3 Stunden lang durch das Metall, indem man letzteres von Zeit zu Zeit in der Weise in Bewegung setzt, dass man durch momentanes Zusammenpressen des Kautschukrohres den Druck des Gases vermehrt und dann dasselbe plötzlich mit verstärkter Kraft durch das flüssige Metall hindurchstreichen lässt. Nach Verlauf der angegebenen Zeit ist das Gold fast ganz rein und das entstandene Chlorsilber schwimmt nebst den bei der Operation gebildeten und schwerer sich verflüchtigenden Chlorverbindungen der übrigen zugegen gewesenen Metalle auf seiner Oberfläche. Der Inhalt des Tiegels wird sofort in Formen gegossen und dann werden die Chlormetalle von den erkalteten Zainen losgelöst oder man lässt das Gold im Tiegel so weit erkalten, dass es starr wird, und giesst die noch flüssigen Chloride von ihm ab. Der Borax wird dabei im Tiegel zurückgelassen, was sich leicht bewerkstelligen lässt, da dieses Salz weit dicker und zähflüssiger ist als die Chlorverbindungen. Der Tiegel wird mit dem erstarrten Golde wiederum in den Ofen gesetzt und erhitzt, bis das Gold schmilzt, worauf es zu Zainen vergossen wird. Das Chlorsilber und die ihm beigemengten anderen Chloride werden auf bekannte Weise reducirt; das reducirte Metall wird mit Salpetersäure behandelt, wobei das Silber und die etwa vorhandenen Unedelmetalle in Lösung gehen, während etwas Gold zurückbleibt. Das Silber wird aus der Lösung als Chlorsilber gefällt.

Fuller's Verfahren zur Zugutemachung der Gold- und Silbererze mit Anwendung von Blei, welches bereits im letzten Jahresberichte ¹⁾ kurz erwähnt wurde, ist nun von E. Soulié²⁾ ausführlich beschrieben worden. Nach Fuller's Ansicht lässt das Quecksilber bezüglich seiner Einwirkung auf Gold und Silber viel zu wünschen übrig. Nach seiner Angabe würden sich mittelst Queck-

1) Jahresbericht 1867 p. 91.

2) Annal. du Génie civil 1867 p. 448; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 32; Polyt. Centralbl. 1868 p. 310; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 104.

silbers nur 20 Proc. des Gesamtgehaltes der Erze an Gold und Silber extrahiren lassen, so dass die Anwendung von Quecksilber einen Verlust von vier Fünftheilen des zu gewinnenden Metalles verursachen würde. Ueberdies ist der Umgang mit Quecksilber für die Hüttenarbeiter nicht ohne Gefahr, und dann steht dieses Metall hoch im Preise, namentlich in den Vereinigten Staaten und in den pacifischen Territorien. Das Blei hingegen ist billig; es kommt in jenen Gegenden selbst vor und ist weniger flüchtig als Quecksilber, wodurch bei der Verhüttung geringere Verluste bedingt werden. Nach Fuller's Behauptung bildet flüssiges Blei mit Gold eine vollständige Legirung und löst die mit dem Gold so häufig zusammen vorkommenden fremdartigen Substanzen, z. B. Metalloxyde, Eisenkies, Kupferkies, überhaupt Eisen-Kupfersulfurete etc. auf, während das Quecksilber auf diese Mineralkörper ohne Wirkung bleibt, indem es nur auf die in den Erzen enthaltenen metallischen Theilchen von gediegenem Gold wirkt, während durch die fremden Substanzen sogar auch sein nothwendiger inniger Contact mit den aufzulösenden Goldpartikeln beeinträchtigt oder ganz verhindert wird.

Fuller's Verfahren ist das folgende: Das zu verhüttende Erz wird fein gepulvert und in diesem Zustande als Schliech, durch eine Schicht von geschmolzenem Blei hindurch gepresst, wobei sich das Blei mit dem im Erze enthaltenen Golde legirt; die hauptsächlich aus Quarz und den anderen die Erzmasse zusammensetzenden Mineralien bestehenden Rückstände werden, nachdem sie durch das flüssige Blei hindurchgegangen sind, über die Halde gestürzt. Eine ganz ähnliche Rolle spielt das Blei bekanntlich dem Silber gegenüber, so dass das Verfahren auch auf Erze anwendbar ist, welche das eine oder das andere dieser Edelmetalle oder beide zusammen enthalten.

Der zur praktischen Verwerthung dieser Theorie dienende, Fig. 3 und 4 dargestellte Apparat ist ziemlich einfach. In einem im Herde *D*, Fig. 3, stehenden schmiedeeisernen Kessel *C* wird Blei geschmolzen, wozu eine Temperatur von ungefähr 385° C. erforderlich ist. Sobald das Metall in Fluss gerathen ist, wird in einen über dem Kessel stehenden Trichter oder Rumpf *A* ein gewisses Quantum des Erzschiech gebracht und der Verschluss *B* des Trichters geöffnet. Hierauf setzt ein Arbeiter die Exhaustionspumpe *M* in Thätigkeit; da der im Trichter befindliche gepulverte Quarz eine luftdichte Schicht bildet, so entsteht über dem bis zum Niveau *n,n* stehenden Blei ein Vacuum und der äussere atmosphärische Druck zwingt den Erzschiech, welcher an und für sich leichter als das flüssige Blei ist, durch letzteres hindurch zu treten. Das Gold wird vom Blei zurückgehalten; die armen Rückstände steigen in Folge ihres geringen specifischen Gewichtes an die Oberfläche des Bleibades und

häufen sich hier an, bis sie so hoch stehen, dass sie über die Ränder des Kessels *C* hervorstechen und dann durch den Raum *G, G* in den Behälter *H* hinab fallen, aus welchem sie mit Hilfe von Ventilen *R, R* in zwei andere Recipienten *I, I* geschafft und aus diesen mittels der Klappen *L, L* entfernt werden können. Die Herdsole, sowie das Bodenstück

Fig. 3.

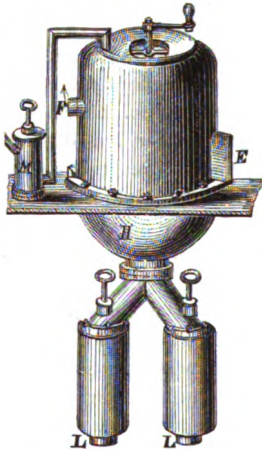
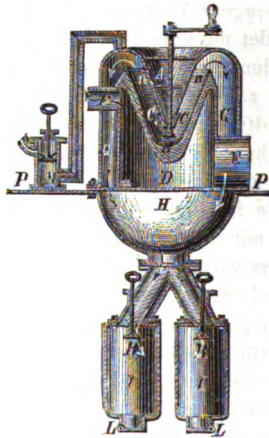


Fig. 4.



des Pumpenstiefels ruhen auf einem Boden oder einer Bühne *P, P*, auf welcher sich der den Apparat besorgende Arbeiter aufhält; bei *E* befindet sich die Thüre und bei *F* die Esse des Herdes. Die aus dem Kessel entleerte Gold-Silber-Bleilegirung wird, nachdem sie mit diesen beiden Metallen oder mit einem derselben — entsprechend dem Gehalte der Erze an nur einem oder an gleichzeitig beiden — genügend angereichert worden, der Treibarbeit oder Kupellation unterworfen; nach Beendigung derselben wird das Gold auf gewöhnliche Weise vom Silber geschieden.

Ueber die Feingoldschlägerei in Bayern (in technolo- gischer und gewerbstatistischer Hinsicht) hat H. Kieser ¹⁾ (in Nürn- berg) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht.

Gold- und Silberproduktion ²⁾. — Im Jahre 1866 er- gab die Ausbeute an beiden Edelmetallen folgende Werthe:

1) H. Kieser, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 666.

2) Berg- und hüttenmänn. Zeit. 1868 p. 368.

	Gold.	Silber.	Zusammen.	
Nordamerika	60,000,000	20,000,000	80,000,000	Doll.
Mexico und Südamerika . .	5,000,000	35,000,000	40,000,000	"
Britisches Amerika . . .	5,000,000	500,000	5,500,000	"
Australien und Neuseeland .	60,000,000	1,000,000	61,000,000	"
Sibirien	15,000,000	1,500,000	16,500,000	"
Alle anderen Länder . . .	5,000,000	2,000,000	7,000,000	"
Ueberall	150,000,000	60,000,000	210,000,000	Doll.

In Californien hat sich, trotz Anwendung hydraulischer Kraft und verbesserter Maschinen, die Goldherzeugung durch Waschen von 60 Millionen Dollars im Jahre 1858 auf 20 Mill. Dollars im Jahre 1867 vermindert. — Der Werth der in den civilisirten Ländern als Tauschmittel circulirenden edlen Metallen beträgt nach Mac Culloch 500 Millionen Pfd. Sterling, wovon auf Grossbritannien 75, auf Frankreich 140, auf das übrige Europa, so wie auf Nord- und Südamerika, Australien, Capland, Algier etc. 285 Millionen treffen. Der Werth der in Form von Geschmeiden, Hausgeräthen, Toilettegegenständen etc. vorhandenen edlen Metalle wird auf ca. 250 Millionen Pfd. Sterl. geschätzt. In Europa, Amerika und Australien dürften jährlich 16 bis 20 Millionen Pfd. Sterling für Gold- und Silberwaaren verausgabt werden.

Nickel.

Petersen ¹⁾ fand 1,76 Proc. Nickeloxydul in einem Magnet-eisen von Pengaten in Tyrol; R. Hermann ²⁾ fand auf dem Gebiete der Hütte von Rewdansk am Ural ein grosses Lager eines nickelhaltigen Minerals, welches er Rewdanskite nennt. Es ist ein nach der Formel $3\text{RO}, 2\text{SiO}_2 + 2\text{HO}$ zusammengesetztes Nickelsilicat, indem ein grosser Theil des Nickels durch Eisenoxydul und Magnesia vertreten ist. Es enthält 18,3 Proc. Nickeloxyd.

v. Kripp ³⁾ stellte Versuche an über die Gewinnung von Nickel und Kobalt aus silberhaltigen Kupfererzen. Die schwierig zu verhüttenden Erze aus der Gegend von Brixlegg (ein Gemenge von Eisen und Kupferkiesen, Fahlerzen, Arsen- und Schwefelverbindungen des Kobalts und Nickels und auch wol bleiglanzhaltiger Kiese) wurden einer Kernerzröstung unterworfen, wobei Kupfer und Silber zumeist in den Kern, Kobalt und Nickel in die Rinde gingen.

1) Petersen, Leonhard's Jahrbuch 1867 p. 184; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 112.

2) R. Hermann, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 405; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 24.

3) v. Kripp, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 223.

Aus dieser liessen sich letztere Metalle am besten gewinnen durch Ausziehen mit Wasser, Zusatz von sehr wenig Chlorkalklösung zur erwärmten Flüssigkeit, Fällen des Eisens durch kohlensauen Kalk und der Schwefelsäure durch Chlorbarium, Fällen des Kobalts durch soviel Chlorkalklösung, dass die Flüssigkeit noch eine röthliche Färbung von Kobalt behielt, wobei nickelfreies Kobaltoxyd erfolgte, dann völliges Ausfällen des Kobalts und etwas Nickels durch Chlorkalk, dann des Nickels durch Kalkmilch; Auflösen des nickelhaltigen Kalkniederschlags in Schwefelsäure, Abdampfen, Glühen und Ausziehen des völlig reinen schwefelsauren Kobaltoxydes. — Wegen bequemer Beschaffung der Rohmaterialien könnte man die rationellste Scheidung durch Chlor und kohlensauen Baryt vornehmen und nöthigenfalls ärmere Erze zurück auf Rohstein verschmelzen, der auch nach Patera's Verfahren weiter behandelt werden könnte, nämlich durch Lösen in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, Fällen des Silbers durch Kochsalz und des Kupfers durch Schwefelwasserstoff, der Arsensäure und des Eisenoxides durch kohlensauen Kalk und zuletzt des Nickels und Kobalts nach obigen Methoden.

R. Hermann ¹⁾ schlägt vor, Nickel aus Rewdanskite auf folgende Weise darzustellen: Man vermische das feine Pulver von 1 Th. des Minerals mit 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde und erhitze das Gemisch in Gefässen von hartem Steingut bis zum anfangenden Verdampfen der Schwefelsäure. Sollte das Mineral dabei noch nicht ganz zersetzt sein, so setze man wieder etwas Wasser zur Masse und fahre mit dem Erhitzen fort, bis das Mineral vollständig zersetzt ist. Ist dieses erreicht, so bringe man die Masse durch Zusatz von Wasser auf ihr ursprüngliches Volumen und vermische sie, so lange sie noch heiss ist, mit so viel eines Gemenges von gleichen Theilen Kochsalz und Salpeter, als erforderlich ist, um das Eisenoxydul in Oxyd umzuwandeln. Ist dies erreicht, so verdünne man die Masse mit sehr viel Wasser und setze ihr unter häufigem Umrühren Kreide im Ueberschuss zu. Dabei scheidet sich alles Eisen als Oxyd ab, während das Nickel in Lösung bleibt. Diese Operation muss aber mit grosser Sorgfalt vorgenommen werden, da von ihr die Reinheit des Nickels abhängt. Man muss daher die Flüssigkeit so lange mit der überschüssigen Kreide in Berührung lassen, bis eine abfiltrirte Probe mit Blutlaugensalz *keinen blauen*, sondern einen rein apfelgrünen Niederschlag erzeugt. Ist dies erreicht, so decantire man die Flüssigkeit von dem Ungelösten, wasche letzteres aus und fälle das Nickel durch eine Lösung von Schwefelnatrium als

1) R. Hermann, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 408; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 24.

Schwefelnickel. Dieses lässt sich dann durch Rösten in Nickeloxyd und dieses durch Schmelzen mit einem passenden Flusse in metallisches Nickel umwandeln.

Ein schönes, durch seine weisse Farbe und Politurfähigkeit ausgezeichnetes Neusilber, welches der Herausgeber des Jahresberichtes der Freundlichkeit des Herrn Dr. Cl. Winkler in Pfannenstiel bei Aue verdankt, besteht in 100 Theilen aus:

Kupfer . . .	70 Theile
Nickel . . .	23 "
Aluminium . .	7 "
<hr/>	
	100 Theile

Aehnlich vorstehender Legirung ist das Minargent¹⁾, welches von G. A. Schmitte und H. A. Levallois in Paris (*Boulevard St. Martin* 29) in den Handel gebracht wird. Es besteht aus 100 Gewichtstheilen Kupfer, 70 Th. Nickel, 5 Th. Antimon und 2 Th. Aluminium, von denen die drei ersten mit einander zusammengeschmolzen werden, um sie dann durch Ausgiessen in Wasser im granulirten Zustande zu erhalten. Die gekörnte und getrocknete Masse wird wieder geschmolzen, indem man jetzt erst das Aluminium und $1\frac{1}{2}$ Proc. von einem Flussmittel zusetzt, welches aus 1 Gewichtstheil Borax und $\frac{1}{2}$ Th. Fluorcalcium zusammengesetzt ist. Der Zusatz des Flussmittels findet nach Maassgabe der vorschreitenden Schmelzung in immer geringeren Dosen statt. Diese Legirung soll zwar an Weisse, Geschmeidigkeit, Klangfähigkeit und specifischem Gewicht dem Silber nicht ganz gleichkommen, dafür aber an Dauerhaftigkeit, Metallglanz und an Haltbarkeit der weissen Farbe dasselbe beträchtlich übertreffen. Die Hauptschwierigkeit bei Darstellung derselben bestand namentlich auch mit darin, eine so grosse Menge von Nickel, welches zum Aluminium nur wenig Verwandtschaft hat, mit demselben zu einer homogenen Masse zu verschmelzen.

Die Produkte der Nickelindustrie, wie sie in Paris 1867 auftraten, sind in den Berichten über die Ausstellung eingehend geschildert worden²⁾. Wir heben daraus hervor, dass das Nickel-

1) Dingl. Journ. CXG p. 74; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 228 u. 338; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1268; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 616; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 373. (Nach einer andern Angabe — Deutsche Industriezeit. 1868 p. 228 — soll das Minargent aus 100 Kupfer, 70 Nickel, 5 Wolfram und 1 Aluminium bestehen.)

2) Oesterreich. Bericht, Wien 1868 Lieferung IX p. 114; Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom V p. 683; Wagner, Technol. Studien, Leipzig 1868 p. 56; Belgischer Ausstellungskatalog, Bruxelles 1867 p. 333.

metall der Nickelhütte zu Val-benoit bei Lüttich Künzel's Analyse folgende Zusammensetzung zeigt:

	I.	II.
Nickel	99,02	98,46
Kieselerde . . .	0,46	0,52
Thonerde . . .	0,52	0,61
Arsen	0,00	0,00

Die Nickelproduktion von 1867 war folgende:

Norddeutscher Bund	6500 Ctr.
Oesterreich	1800 „
Belgien	900 „
Frankreich	650 „
	<hr/> 9850 Ctr.

im Werthe von über 3,4 Millionen Franken.

Kupfer.

H. Wedding¹⁾ bespricht die Staubstrom-Methode in der neueren Metallurgie. Bekanntlich kommt dieselbe darauf zurück, dass bei metallurgischen Processen zwei Ströme der Körper, welche chemisch auf einander wirken sollen, sich in feinsten Vertheilung (Staubströme) in umgekehrter Richtung durchdringen, wobei eine höchst energische Reaction stattfindet. Dieses Princip ist in nachstehender Weise bei hüttenmännischen Processen zur Geltung gebracht.

α) Einwirkung gasförmiger Körper auf feste und Bildung anderer gasförmiger und fester Verbindungen. Die Reaction findet in dem Schütt-ofen von Gerstenhöfer²⁾ statt, welcher Letztere als der Begründer der Staubstrommethode anzusehen ist. Hat seine Erfindung vorläufig auch nur eine beschränkte Anwendung (z. B. zum Rösten von schwefelkiesreichen Erzen, Kupfererzstein, Zinkblende) gefunden, so gewährt sie doch die gegründetste Hoffnung auf allgemeinere Anwendung.

β) Einwirkung gasförmiger Produkte auf feste unter Bildung von gasförmigen und flüssigen Verbindungen. In dieser Beziehung haben Whelpley und Storer³⁾ in Nordamerika den ersten Schritt gethan, durch Erfindung eines thurmartigen Schachtofens, in welchen mittelst eines Ventilators staubförmige Erze und Brennmaterialien in richtigem Verhältniss, je nach dem Verlangen zur Oxydation oder Re-

1) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerb-fleisses in Preussen 1867 p. 143; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 14.

2) Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108.

3) Jahresbericht 1867 p. 109.

duktion oder einfachen Erhitzung eingeblasen werden. Bei diesem Processe befinden sich zwar Erze und Brennmaterialien in feinsten Vertheilung, was ihre Reaction begünstigt, aber der durch die Verbrennung erzeugte Gasstrom hat dieselbe Richtung, wie der Erzstaubstrom, was diesen Ofen für seinen Zweck weit unvollkommener macht, als der Gerstenhöfer'sche für den seinigen ist und daher auch in umgeänderter Form mehr die Aussicht auf allgemeine Einführung hat. Es ist jedoch zu hoffen, dass sich das angebahnte neue Princip durch weitere Pflege verbessern lassen wird.

γ) Einwirkung gasförmiger Körper auf feste Bildung von nur gasförmigen Körpern. Whelpley's und Storer's Princip lässt sich auf die Verbrennung der Brennstoffe in Staubform allein anwenden, wenn eine directe Berührung des Brennmaterials oder des aus ihm erzeugten Gasstromes mit dem zu erhitzenden Material unzweckmässig und unausführbar ist, z. B. bei der Wasserdampferzeugung, der Winderhitzung, bei den in Gefässöfen etc. auszuführenden Processen.

δ) Einwirkung gasförmiger Körper auf flüssige unter Bildung von flüssigen und gasförmigen Produkten. Es tritt entweder

a) das flüssige Material dem Gasstrom feine vertheilt entgegen, z. B. bei vielen Raffinationsprocessen, bei den meisten Schachtofenschmelzungen, wo das flüssige Metall, Schwefelmetall etc. vor der Form flüssig mit dem Windstrom in Berührung kommt. Genügt die Temperatur wol zum Schmelzen, aber nicht zur Vollendung der beabsichtigten chemischen Reaction, so muss sie wiederholt werden (Herdfrischen) oder man richtet den Gasstrom anhaltend auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalles (Abtreiben, Kupfergarmachen), in welchem letztern Falle aber weder feine Vertheilung, noch Gegeneinanderströmung zu beachten ist. Bei schwer-schmelzenden Substanzen (Stahl, Eisen) ist diese Methode seltener anwendbar.

b) Oder man lässt den Gasstrom durch das flüssige Material blasen, wie beim Bessemerprocess. Hier ist die höchste Vertheilung gewahrt und das Princip der entgegengesetzten Ströme kommt gleichfalls zur Anwendung. Vielleicht würde sich der Bessemerprocess auf das Rohgarmachen des Kupfers anwenden lassen, wie schon früher vorgeschlagen.

E. F. Dürre¹⁾ liefert eine Schilderung von Dozier's neuem Verfahren Erze zu reduciren. Dasselbe erstreckt sich auf Kupfer-, Blei- und Silbererze. Das Verfahren ist bequem, rasch und so voll-

1) E. F. Dürre, American Journal of Mining 1867 August p. 137; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 131.

kommen den Zweck erfüllend, wie kein anderer zur Zeit im Gebrauch befindlicher Process. Die hauptsächlichsten Details desselben bestehen in folgenden Arbeiten :

α) Mischen der Erze mit chemischen Agentien.

β) Erhitzen und Erhalten der Masse bei niedriger Rothglühhitze, bis die Verwandtschaften, welche die metallischen Verbindungen bilden, zerstört sind.

Die Masse wird zu einem steifen Brei und sieht nach dem Abkühlen einer Schlacke ähnlich. Die Metalle Silber, Kupfer, Blei bilden Granalien und sind zum grössten Theil in der Masse vertheilt, ohne eine Legirung zu bilden. Das Kupfer erscheint immer etwas oxydirt. Die teigige Masse wird nach dem Erkalten spröde und lässt sich leicht zu Pulver zerkleinern; sowol der Quarz als auch die andern nicht metallischen Partien werden durch wiederholtes Waschen getrennt und dann die Metalle einzeln gesammelt. Versuche mit Camancheerz von Mons und mit Ophia- und Reese Rivererzen sind bereits ausgeführt worden. Alle diese Erze enthalten Gold, Silber, Kupfer und sind schwer zu Gute zu machen. Das Camancheerz, welches bis jetzt aller Mühen spottete, wurde zu einem Preis von 80 Dollars nach San Francisco verschifft, von wo es nach Swansea in Wales ging. Dasselbst wurde das Erz mittelst der englischen Reduktionsmethode zu Produkten verarbeitet und mit ca. 1000 Doll. per Tonne Gold-, Silber- und Kupfererz ausgebracht. Zwei Versuche mit der Dozier'schen Methode ergaben ausgezeichnete und befriedigende Resultate. Nach dem Zerstampfen der calcinirten spröden Masse in einem Mörser, dem Wegwaschen der erdigen Bestandtheile, erhielt man ca. 80 Proc. des gesammten Silbergehaltes in einer nahezu metallischen Form. Der Rest des Silbers mit Spuren von Gold war bei dem Kupfer ungetrennt geblieben, welches in oxydirten Granalien sich vorfand, aber sich gut schmelzen und zu Barren ausgiessen liess, deren Feingehalt nachträglich bestimmt wurde. Der Zweck der Versuche war nicht, den relativen Werth der einzelnen Metalle in einer gegebenen Menge Erz zu bestimmen, sondern zu zeigen, dass das Camancheerz und in der That alle Erze durch den Dozier'schen Process für die praktischen Handelszwecke auf der Grube selbst reducirt werden können, sowie, dass in manchen Fällen die Metalle getrennt gewonnen werden können und zwar, wie wir annehmen, mit bedeutend geringeren Kosten als die sonst üblichen Verfahrensarten erfordern und in weit vollkommenerer Weise. Der Nutzen des Processes als einer verwerthbaren Entdeckung auf dem Gebiete der Erzreduktion ist leicht für jeden beliebigen Maassstab zu beweisen. Da so manche der reichsten Silber-, Kupfer- und Golderze etc. vergleichsweise werthlos bleiben, weil nur unvollkommene und weitläufige Prozesse zu ihrer

Verarbeitung angewendet werden können, verdient das Dozier'sche Verfahren, sowohl dem Principe nach, als in praktischer Weise, die ausführlichste Erwägung seitens der Metallurgie.

In mehreren der grössten chemischen Fabriken Glasgows, wo man sich zur Schwefelsäurefabrikation der spanischen Huelva-Pyrite bedient, wird aus den Röstrückständen das Kupfer nach Henderson¹⁾ auf folgende Weise gewonnen. Diese Kiese enthalten zwischen 2 und 4 Proc. Kupfer; sie werden so weit abgeröstet, dass die zurückbleibende Schwefelmenge 1 bis höchstens $1\frac{1}{3}$ Mal so viel beträgt, als der Kupfergehalt. Das abgeröstete Erz wird mit einem Zusatz von 10 bis 20 Proc. Kochsalz in Muffelöfen geröstet, wobei das gesammte Kupfer in wasserlösliche und in flüchtige Chlorverbindungen übergeführt wird; die ersteren werden durch Auswaschen des Erzes, die letzteren in einem mit Kokes gefüllten Condensator gewonnen. Das Verfahren soll so vollkommen sein, dass die Kupfergewinnung im Laufe eines Jahres dem durch genaue chemische Analyse constatirten Gehalte der Erze vollständig entsprach und bedeutend höher ist, als nach den Resultaten der trocknen Kupferprobe zu erwarten wäre. Die Haupteigenthümlichkeit des Verfahrens, welche das Gelingen desselben bedingt, ist die Regulirung des Schwefelgehaltes im Verhältniss von 1 bis höchstens $4\frac{1}{3}$ zum Kupfergehalt; frühere Versuche, bei denen dieses Verhältniss nicht genau innegehalten wurde, scheiterten an der langen Dauer und an der hohen Temperatur, welche das Verfahren bei überschüssigem Schwefelgehalt erforderte, sowie daran, dass die Condensation der flüchtigen Kupferchlorverbindungen vernachlässigt wurde.

Stetefeldt²⁾ hat und zwar, wie es scheint, mit ziemlich gutem Erfolge versucht, den Gerstenhöfer'schen Terrassen- oder Schüttofen³⁾ zur *chlorirenden Röstung* der Kupfer- und Silbererze anzuwenden.

A. Patera⁴⁾ liefert Nachträge zur Beschreibung seiner Methode der galvanischen Kupferfällung aus Cementwasser. Die ausgesprochenen Befürchtungen, das früher⁵⁾ angegebene Verfahren sei nicht praktisch und zu kostspielig, ist unbegründet. Man füllt die Thon- oder Tannenholzzelle mit Roh- oder Schmiedeeisenstücken und

1) Henderson, Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 318; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 156; Polyt. Centralbl. 1868 p. 773.

2) Stetefeldt, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 185.

3) Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108.

4) A. Patera, Verhandl. der geolog. Reichsanstalt 1867 Nr. 9 p. 192; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 172.

5) Jahresbericht 1867 p. 102.

bringt die Anode mit der aus Koksstückchen bestehenden Kathode in Verbindung. Zur Erregung der Thätigkeit an der Anode dient eine mässig starke Kochsalzlösung. Die Thonzellen lassen sich aus Thonplatten an einander fügen und die Zwischenräume mit Gyps, Pech oder Asphalt ausgiessen. Mit Aetzkali ausgekochtes und dadurch von Harz befreites Tannenholz lässt sich statt der Thonzellen gut anwenden.

Um Schwarzkupfer gar zu machen, beabsichtigt Leclerc¹⁾ (in Paris) dasselbe in einem Flammofen zu erhitzen und, wenn es zu erweichen beginnt, Wasser in Form von ganz feinen Strahlen so lange darauf zu leiten, bis vollständige Schmelzung eintritt. Dabei soll das Wasser zersetzt werden und sein Wasserstoff mit dem im Schwarzkupfer enthaltenen Schwefel, Antimon und Arsen sich zu Schwefel-, Antimon- und Arsenwasserstoff verbinden, die gasförmig entweichen, während der Sauerstoff des Wassers sich mit dem im Kupfer enthaltenen Eisen und anderen Metallen zu Oxyden verbinden, die mit der Kieselsäure aus dem Ofenherd Schlacke bilden; nebenbei entsteht eine kleine Menge schweflige, arsenige und antimonige Säure, die gasförmig entweichen. Sobald das Kupfer vollständig geschmolzen ist, bringt Leclerc eine Röhre von feuerfestem Thon hinein, deren Durchmesser der Metallmasse entspricht, und führt durch diese einen starken Luftstrom ein. Dadurch entsteht eine ausserordentliche heftige Reaktion und das Raffiniren ist in sehr kurzer Zeit beendet, oft schon, wenn das zu raffinirende Kupfer nicht sehr unrein ist, in einigen Minuten. Die Röhre wird am besten in der Mitte des Herdes eingeführt und kann leicht aus dem Metallbade herausgehoben werden, wenn keine Luft eingeführt werden soll; da sie keinen plötzlichen Temperaturänderungen ausgesetzt ist, so ist ein Brechen nicht zu befürchten. Die Luftzuführung wird so lange fortgesetzt, bis das Kupfer übergar ist, d. h. Kupferoxydul enthält; die weitere Behandlung ist die gewöhnliche.

Ph. Rust²⁾ veröffentlicht seine Erfahrungen über das Schweißen des Kupfers und giebt an, dass er bei Anwendung von phosphorsaurem Natron-Ammoniak (dem Phosphorsalz der Löthrohrbläser) oder einer Mischung von 35,8 Th. phosphorsaurem Natron und 12,4 Th. Borax als Schweisspulver, vortreffliche Resultate erhalten habe.

Kupferproduktion der Erde.³⁾ — Es werden jährlich ca. 1,730,000 Ctr. Rohkupfer producirt und liefern:

1) Leclerc, Annales du Génie civil, 1868 Juillet p. 536; Dingl. Journ. CXG p. 74; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 326.

2) Ph. Rust, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 527.

3) Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 368.

Grossbritannien . . .	500,000 Ctr.
Chile	300,000 "
Nordamerika	280,000 "
Russland	150,000 "
Australien	150,000 "
Capland	100,000 "
Deutschland	90,000 "
Oesterreich	50,000 "
Schweden und Norwegen	50,000 "
Frankreich	40,000 "
Belgien	20,000 "

Im vorigen Jahresbericht ¹⁾ ist gelegentlich der H. Wagner'schen Methode der metallurgischen Kupfergewinnung aus armen oxydischen Erzen und deren Entkalkung von Seite der Redaktion des Jahresberichtes die Bemerkung beigefügt worden, dass das Verfahren der Entkalkung bereits früher von E. Porth im Jahre 1862 beschrieben worden sei. Herr Director H. Wagner in Pfungstadt hat mir nun durch actenmassige Schilderung der Erfindung des (von dem Lehrer H. Wagner's, Hofrath Wöhler in Göttingen schon im Jahre 1856 als höchst beachtenswerth bezeichneten) neuen Kupfergewinnungsverfahrens den Beweis geliefert, dass die Urheber desselben nicht W. u. E. Porth seien, sondern *einzig und allein* Herr H. Wagner, der früher als Hüttendirector auf den Porth'schen Werken in Böhmen fungirte und schon in der Mitte der fünfziger Jahre sein Verfahren erfand und anzuwenden versuchte. R. Wgr.

Kupfer- und andere Legirungen.

Fr. Kohl²⁾ beschreibt die Bronzegiesserei von Thiébaud in Paris. Wenn es auch bekannt ist, welchen Rang die Pariser Kunstbronzegüsse einnehmen, so vereinigen diese Giessereien damit meist in überwiegendem Umfange den Guss von Maschinentheilen, z. B. aller Arten von Hähnen und Ventilen, von Lagerschalen und Pumpenstiefeln, Druckwalzen und mannigfachen Theilen für Locomotiven; sie liefern ferner Pumpen verschiedener Construction, so wie jene für hydraulische Pressen. Die genannte Fabrik beschäftigt 300 bis 400 Arbeiter für die oben angedeuteten Erzeugnisse und unterhält dafür auch zwei getrennte Lager. Die verschiedenen Gussstücke werden in Messing oder Gelbguss, in Bronze oder Rothguss und in reinem Kupfer ausgeführt, wie z. B. Druckwalzen. Messing wird, wie auch in Deutsch-

1) Jahresbericht 1867 p. 108.

2) Fr. Kohl, Dingl. Journ. CLXXXVI p. 199; Kurhess. Gewerbebl. 1868 No. 65 p. 1089; Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1868 No. 7 p. 51; Polyt. Notizbl. 1867 p. 355.

land, aus 70 Proc. Kupfer und 30 Proc. Zink dargestellt. Für verschiedene Zwecke wird jedoch der Gehalt des Zinks in dem Verhältnisse vermindert, dass er nur $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{10}$ beträgt. Die Legirungen von $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{6}$ Zink werden immer noch als Gelbguss bezeichnet, wogegen die aus $\frac{1}{8}$ und $\frac{1}{10}$ Zink dem Golde sehr ähnlich sehen und in Paris in grösseren Quantitäten zu falschen Bijouteriewaaren, z. B. zu Uhrgehäusen, Ketten, Bechern und zu vielfachen gepressten und gedruckten Artikeln verarbeitet werden. Die gewöhnliche Bronze aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Zinn legirt, dient vorzugsweise zu weichen Bronzearbeiten, überhaupt zu Stücken, welche keine Reibung erfahren, z. B. Rohrstücken, Schmierbüchsen, Ausgüssen oder Mundstücken etc. Für Hahnschlüssel werden nach deren Grösse 12 bis 14 Th. Zinn genommen, doch darf man nicht darüber hinausgehen, da sonst die Schraubengewinde leicht ausbrechen würden. Für Stücke, welche Reibung erfahren und keine leicht ausbrechenden Theile besitzen, nimmt man 16 bis 18 Proc. Zinn zur Legirung, zu Glocken 20 Proc. und nur zuweilen etwas mehr. Kattundruckwalzen werden entweder aus Messing (Gelbguss, d. i. 70 Th. Kupfer und 30 Zink oder 60 Th. Kupfer und 40 Zink) oder aus reinem Kupfer dargestellt und gezogen. Die letzteren zieht man vor, weil sie sich leichter graviren lassen und die Farben darauf stehen, wogegen der Zinkgehalt der Messingwalzen oxydirend darauf wirkt. Man verwendet dazu schwedisches, russisches und Chilikupfer und belgisches Zink. Die Druckwalzen werden über einem Sandkern und mit einem Giesskopf von $\frac{1}{3}$ der Walzenlänge in Eisenformen gegossen. Hauptsächlich ist hierbei die Temperatur des flüssigen Metalles wichtig, da nur bei genauer Beachtung dieser der Walzenguss gelingt. Auch die Form muss eine entsprechend erhöhte Temperatur besitzen, weil ausserdem der erste Einguss gewöhnlich unbrauchbar wird. Das Gewicht einer rohen Walze ist 150 Pfd., bearbeitet 60 bis 80 Pfd. Das nothwendige Dichtermachen der Druckwalzen geschieht entweder durch Hartschlagen oder durch Ziehen über einen stählernen Dorn und etwas konisch gelochte Ziehplatten. Man findet die letztere Dichtung weniger vollständig als die erstere; werden dagegen beide Verfahren zusammen angewendet, d. h. nach dem Ziehen noch das Hämmern, so erhält man vorzüglich dichte Walzen. Das Hartschlagen der Druckwalzen geschieht durch Maschinen mit eisernen Pochstempeln, welche als Hämmer wirken. Vor dem Hämmern werden die Walzen schwach konisch angebohrt, um sie auf einen stählernen Dorn aufzustecken. Auch werden sie vor dem Hämmern und Ziehen gegläht. Die Pochstempel oder Hämmer haben zweierlei Form. In der vorangehenden Maschine sind sie stumpfschneidig und die Schneiden sind rechtwinklig gegen einander gerichtet. In der darauf folgenden Maschine werden die Walzen mit quadratisch-

und plan-endenden Stempeln bearbeitet. Gewöhnlich werden die Walzen zwei- bis dreimal mit den schneidigen und einmal mit den planen Häm- mern bearbeitet und hiernach abgedreht. Die Kupferwalzen, welche man früher nur aus England (Birmingham) bezog, werden jetzt in der Thiebaut'schen Fabrik vorzüglich schön und wohlfeiler als in Eng- land geliefert. Diese Anstalt fertigt jährlich ca. 5000—6000 Stück Messing- und Kupferwalzen im Preise von 2 Frc. 80 C. vom Messing-, und 3 Frc. 60 C. vom Kupferguss für das Kilogramm. Man exportirt Druckwalzen nach Deutschland, Italien und nach der Schweiz, setzt aber die meisten nach Mühlhausen ab. In Bezug auf die Herstellung der Formen ist in der Nähe der von Paris gefundene Formsand ganz vorzüglich für Messing- und Rothguss geeignet. Derselbe wird nur mit Wasser angefeuchtet und die daraus hergestellten Formen werden Abends in den Trockenofen gebracht und am folgenden Tage zum Guss verwendet. Zur Erleichterung des Formens hat man Unterlagen von Gyps und von einem wohlfeilen Metall (Zink). Dieselben nehmen die Modelle, Gussröhren und Eingüsse zur Hälfte auf und lassen den ersten Theil der Form genauer und bequemer bilden, da der Gyps wegen seiner Härte die Oberfläche ganz glatt beibehält. Solche Unter- lagen werden schon bei einer zwanzigmaligen Wiederholung mit Vor- theil angewendet. Wegen der Wohlfeilheit des Gypses werden auch grössere Formenrahmen nur zu $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ mit Sand und der übrige Theil mit Gyps ausgefüllt. Letzte Ausfüllung macht den Sand im Formkasten haltbarer und lässt theilweise die Querstücke und Gehänge ersparen. Meist sind die grösseren Formkasten aus Gusseisen und lassen durch Ein- und Ausschalten von Wandstücken sich vergrössern oder verkleinern. Die kleineren Gusskasten sind aus Walzeisen, und es wird das dazu verwendete Eisen mit einer Furche in der Mitte und an den Kanten gewalzt. Bemerkenswerth ist noch die Verbindung und Befestigung längerer Formkasten durch Schraubenpressen, bei welchen der untere Pressriegel mit und zwischen den feststehenden Spindeln den unteren Formkasten aufnimmt, der auf dem Oberkasten liegende obere Pressriegel aber durch Muttern mit schrägen Armen das Zusam- mendrücken der Kasten bewirkt. Sehr zweckmässigen Gebrauch macht man bei den Pariser Bronze- und Messingarbeiten von den Schleif- und Polirscheiben. Erstere sind Holzscheiben von circa 22 Zoll Durch- messer und $2\frac{1}{2}$ Zoll Dicke, welche mit Leder überzogen sind und aufgeleimten Schmirgel enthalten. Die Polirbürsten bestehen aus einem eisenblechernen Ringe mit vierreihig eingesetztem, 3 Zoll langem Tam- pico-Bürstenkranz. Diese Polirbürsten arbeiten mit Schmirgel und Oel, und zur Vollendung mit Englischorth und Wasser. Die Schleifscheiben laufen etwa 1200mal, die Polirbürsten über 3000mal in der Minute um.

Diese Fabrik liefert sowol im Kunstguss, als auch für die Marine

nicht selten Gussstücke von sehr bedeutendem Gewicht, so z. B. Hähne für Schiffsdampfmaschinen, wovon jeder 600 Pfd. wiegt, sowie Schiffschrauben mit 4, 5 und 6 Flügeln, welche bis 30,000 Kilogr. wiegen und 5 Meter im Durchmesser besitzen. Zur Zeit des italienischen Krieges zwischen Frankreich und Oesterreich lieferte die Fabrik täglich 4000 Stück Brandröhren (*Fusée*) für Bomben während dreier Monate. Für das Stück bezahlte man 6 Centimes Arbeitslohn und es konnte der Arbeiter dabei dennoch täglich 10 Franken verdienen. Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war die Herstellung des geeigneten Werkzeuges in einigen 40 bis 50 *Supports fixes*, und zwar aus Bronze, um solche schneller herstellen zu können. In Betreff der Lohnverhältnisse kann ein Arbeiter auf Taglohn bis 8 Franken und ein Stückarbeiter bei gleichem Stückpreise von 5 bis 10 Franken verdienen. Der Lehrling verdient 2 bis 2 $\frac{1}{2}$ Franken und der gewöhnliche Tagelöhner (Handlanger, Zuträger) 3 $\frac{1}{2}$ Franken. Der nothwendig bedungene höhere Lohn wird erzielt durch eine grosse Leistungsfähigkeit der Arbeiter, herbeigeführt durch eine vollständige Arbeitstheilung, durch Bezahlung nach dem Stücke und durch gute Werkzeuge. Für Scheibenhähne aus Bronze über 1 Zoll Durchmesser wird das Pfund mit 19 Sgr., für dergleichen aus Messing mit 16 Sgr. bezahlt. Wasserstandszeiger kosten 20 bis 32 Franken das Paar.

Debray¹⁾ berichtet über Héloüis' Verfahren von unächtem Golddraht. Die unächte Vergoldung auf Kupferdraht giebt nur ordinäre Produkte, welche sehr bald schwarz werden; die sogenannte feine Vergoldung auf Silberdraht wird, obgleich sie schöner und dauerhafter ist, gleichfalls bald schwarz, wenn die aus solchem Drahte angefertigten Arbeiten der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt werden. Héloüis' (36, rue Meslay in Paris) hat ein neues Verfahren erfunden, welches er halbfeine Vergoldung nennt, und dessen Produkte von den erwähnten Mängeln frei sind, indem zwischen das Gold und das Kupfer der gewöhnlichen Vergoldung eine äusserst dünne Schicht von Platin eingeschaltet wird. Zu diesem Zwecke steckt der Erfinder einen Kupferstab in einen stark erhitzten angemessen dicken Ring von Platin. In Folge der beim Erkalten stattfindenden Zusammenziehung haften die beiden Metalle so fest aneinander, dass sie zu dem feinsten Drahte gezogen werden können, ohne sich von einander zu trennen; dann wird der Draht auf gewöhnliche Weise vergoldet. Auf diese Art erhält man Posamentirarbeiten, bei denen die als Unterlage gewöhnlich benutzte Seide wegfallen kann; dabei sind

1) Debray, Les Mondes XVI p. 664; Bullet. de la société chim. 1868 X p. 162; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 419; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 305.

diese Arbeiten billiger, von schönerer Farbe und von grösserer Dauer, als die nach dem jetzigen System angefertigten; überdies hinterlassen sie nach ihrer Abnutzung Rückstände von grösserem Werthe.

H. Kieser¹⁾ (in Nürnberg) hat eine trefflich geschriebene Abhandlung veröffentlicht über die Metallschlägerei und die Bronzefarbenfabrikation Bayerns²⁾.

In einer ausführlichen Abhandlung giebt Schafhäütl³⁾ gelegentlich der Geschichte einiger Londoner Glocken Untersuchungen über die Töne der Glocken und die Kunst des Glockengiessens überhaupt.

E. Reichardt⁴⁾ (in Jena) hat kürzlich eine Bronze Peter Vischer's (1460—1529) untersucht, welche von der Statue des Grafen Otto VI. von Henneberg zu Roemhild herrührt, und dabei folgende Zusammensetzung gefunden:

Eisen . . .	0,978
Mangan . . .	0,151
Nickel . . .	0,334
Zink . . .	16,609
Blei . . .	1,141
Kadmium . .	0,318
Kupfer . . .	80,069
	<hr/> 99,600

Zinn und Silber waren nicht zugegen. Das specifische Gewicht der Bronze betrug 8,47. Im Ganzen schliesst sich die Mischung den kupferreichen Bronzen an, wie man sie namentlich in neuerer Zeit zu Bronzeguss verwendet. Das Verhältniss zu Zink und Kupfer ist nahe gleich 1 : 5. Das specifische Gewicht der Bronzen variirt sehr leicht nach der Dichte des Gusses oder der künstlichen Verdichtung durch Schlag u. s. w. Nach Mallet hat eine Legirung von 5 Th. Kupfer und 1 Th. Zink das specifische Gewicht von 8,415; nach Percy eine Mischung von 84 Th. Kupfer und 16,0 Zink ein spec. Gewicht von 8,639. Der stärkere Kupfergehalt prägt sich deutlich aus und so kann das hier gefundene specifische Gewicht als ganz entsprechend betrachtet werden. Einige andere ähnliche Mischungen bestanden aus:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupfer . . .	91,40	89,62	82,45	83	75	86,38
Zink . . .	5,53	4,20	10,30	14	20	13,61
Zinn . . .	1,70	5,70	3,10	2	3	—
Blei . . .	1,37	0,48	3,15	1	2	—

1) H. Kieser, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1867 p. 686; 1868 p. 99.

2) Jahresbericht 1867 p. 284.

3) Schafhäütl, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 325—350; 358 bis 428.

4) E. Reichardt, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 138; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 196; Polyt. Centralbl. 1868 p. 982.

I. Bronze der Reiterstatue Louis XIV., von Keller 1699 gegossen; II. Statue Henri IV.; III. Reiterstatue Ludwig XIV., von Goo; IV. Bronze zur Minervastatue, Paris; V. Bronze zur Napoleonsstatue, sehr gelb; VI. englisches Gussmessing, durch schöne Farbe und Schärfe des Gusses ausgezeichnet.

Die Mischungen variiren sehr bedeutend, sicher auch an Farbe, Härte und dergleichen. Die gefundene Zusammensetzung der Legirung Peter Vischer's ergibt unbedeutende Beimengungen von Eisen, Mangan, Kadmium und Nickel, welche jedenfalls als Verunreinigungen aufzufassen sind; die Menge von Blei, wenig mehr als 1 Proc., ist jedoch vielleicht als wesentlich zu betrachten, analog dem Gehalte der andern Gemische. Die unter VI ausgeführte englische Legirung zeichnet sich durch einfache Zusammensetzung aus.

Einige Pariser Metallcompositionen sind im Prager Universitäts-Laboratorium unter Leitung des Prof. Rochleder¹⁾ neuerdings chemisch untersucht worden. Die aus solchen Metallcompositionen gefertigten Gegenstände, wie Löffel, Gabeln etc., werden als von schönem Ansehen und von grosser Haltbarkeit beschrieben. Hinsichtlich des Preises wird bemerkt, dass Kaffeelöffel, von gold- oder silberähnlicher Legirung gefertigt, in Pariser Läden mit 1—1½ Frs. angeboten werden. Die Legirungen bestanden:

a. Gelbe Legirung (Aluminiumbronze) aus	
Kupfer . . .	89,3 Proc.
Aluminium . . .	10,5 "
b. Weisse Legirung aus	
Kupfer . . .	69,8 "
Nickel . . .	19,8 "
Zink . . .	5,5 "
Kadmium . . .	4,7 "
c. Gelbe Legirung (Oréide) ²⁾ aus	
Kupfer . . .	79,7 "
Zink . . .	13,05 "
Nickel . . .	6,09 "
Eisen . . .	0,28 "
Zinn . . .	0,09 "

In jüngster Zeit war von einer goldähnlichen Legirung³⁾ die Rede, die aus folgenden Bestandtheilen „zusammengesetzt“ sein

1) Rochleder, Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1868 p. 108; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 504; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 117; Gewerbeblatt für Hessen 1868 p. 272; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1119; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 225.

2) Jahresbericht 1856 p. 38; 1857 p. 66.

3) Dingl. Journ. CLXXXVII p. 432; Polyt. Centralbl. 1868 p. 631; Polyt. Notizbl. 1868 p. 48; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 36; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 208.

soll: 100 Th. Kupfer, 17 Th. Zinn, 6 Th. Magnesia, 9 Th. Weinstein, 3,6 Th. Antimonsalz und 1,6 Th. ungelöschter Kalk. Diese Legirung soll so geschmeidig sein, dass man sie ziehen und wie Blattgold schlagen kann, und soll von wirklichem Gold sich nur durch ihre geringere Schwere unterscheiden lassen. Bei der Wichtigkeit, welche eine solche Legirung für die Industrie haben müsste, wurden sowol im chemischen Laboratorium der Gewerbeschule zu Fürth, als von verschiedenen Industriellen Versuche angestellt, welche indeas ¹⁾ ein nichts weniger als befriedigendes Resultat ergaben. Die genau nach obiger Vorschrift erhaltene Legirung hatte zwar so ziemlich die Farbe des Goldes, war aber auch sehr spröde und weder dehn- noch hämmerbar.

Alex. Birkhols ²⁾ (in Hartford, Connecticut) liess sich (in den Verein. Staaten) eine Legirung aus Eisen, Kupfer und Zink patentiren, zu deren Herstellung pro 100 Pfd. Legirung 2 Pfd. Guss-eisen mit 600 Pfd. Kupfer zusammengeschmolzen und dann $\frac{1}{4}$ Pfd. Borax und 38 Pfd. Zink zugesetzt werden. Die Festigkeit dieser Legirung soll pro Quadratzoll um 8000 Pfd. grösser sein, als die des besten Schmiedeeisens. Zu ihrer Fabrikation hat sich in Providence, Rhode Island, eine Gesellschaft mit 300,000 Dollars Capital gebildet, welcher Birkhols sein Patent für 40,000 Dollars, 3 Cents Steuer für jedes Pfund, das fabricirt wird, und einen jährlichen Gehalt von 4000 Dollars für Leitung der Fabrikation verkaufte. Diese neue Legirung ist jedenfalls nichts anderes, als das von Jos. v. Rosthorn in Wien erfundene Sterrometall ³⁾.

Eine türkische im Jahre 1464 gegossene grosse Kanone, die 374 Ctr. wiegt und Steinkugeln von 680 Pfd. Gewicht schiesst und bis in die neuere Zeit in Verwendung gewesen ist, ist neuerdings von dem Sultan der englischen Regierung geschenkt und ihre Zusammensetzung von dem Chemiker des englischen Kriegsministeriums, F. A. Abel ⁴⁾ (in Woolwich) untersucht worden. Die Analyse verschiedener Stücke ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kupfer	92,00	89,58	90,57	93,70	94,22	91,22	95,20
Zinn	7,95	10,15	9,75	6,23	5,60	8,49	4,71
	99,95	99,73	100,32	99,93	99,82	99,71	99,91

I. und VI. nähern sich sehr der Zusammensetzung der besten neueren Geschützbronzen, II. und III., die verhältnissmässig reich an Zinn sind,

1) Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 36.

2) Alex. Birkhols, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 48.

3) Jahresbericht 1861 p. 121; 1862 p. 138; 1863 p. 172; 1865 p. 158.

4) F. A. Abel, Chemic. News 1868 No. 457 p. 111; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 398.

zeigten in der Masse Flecken einer weissen Legirung IV., V. und VII. zeigen einen grösseren Kupfergehalt, als irgend ein anderes Geschützmetall, dessen Untersuchung veröffentlicht worden ist. Die Kanone scheint aus dem Metalle kleinerer Geschütze gegossen zu sein und jedenfalls hat das angewendete rohe Schmelzverfahren keine gleichmässige Mischung der Masse ermöglicht. Von anderen Metallen als Kupfer und Zinn waren nur Spuren nachzuweisen, nämlich von Blei, Eisen, Antimon und Arsen.

L. R. v. Fellenberg¹⁾ untersuchte, wie er in der Berner naturforschenden Gesellschaft mittheilte, einige Stücke Bronze aus den Ausgrabungen eines Palastes in Ninive, die er aus dem britischen Museum erhalten hatte, und gelangte dabei zu folgenden Resultaten. 1. Gerades, dickes Stäbchen, von einer rauhen, braunen, stellenweise grünen Kruste überzogen, die beim Behämmern absprang. Das mit der Feile gereinigte Metall war von gewöhnlicher, doch ins Violette spielender Farbe. Ein gereinigtes Stück ergab:

Kupfer	88,03 Proc.
Zinn	0,11 "
Blei	3,28 "
Eisen	4,06 "
Arsenik	0,60 "
Antimon	3,92 "

Diese eisenreiche und zinnarme Legirung weicht von allen bisher beobachteten und auch von den drei anderen ninivitischen Bronzen bedeutend ab. 2. Ein gekrümmtes Stäbchen zeigte, mit der Feile gereinigt, die gewöhnliche Bronzefarbe. Ein abgesägtes Stück ergab folgende Zusammensetzung:

Kupfer	86,84 Proc.
Zinn	12,70 "
Blei	0,28 "
Nickel mit Spuren von Eisen	0,18 "

3. Eine gegossene Verzierung eines Hausgeräthes, wahrscheinlich eines Stuhles, war äusserlich mit einer dünnen Kruste von Grünspan bedeckt, das Metall noch zähe und hämmerbar. Ein mit der Feile gereinigtes abgesägtes Stück ergab:

Kupfer	86,99 Proc.
Zinn	12,33 "
Blei	0,38 "
Nickel mit Spuren von Eisen	0,30 "

4. Randstück einer Schale. Da die Fragmente dieses Gegenstandes zu tief oxydirt waren, um weder durch Säuren noch mittelst

1) L. R. v. Fellenberg, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 376.

der Feile gereinigt werden zu können, so wurden mehrere Bruchstücke, so wie sie waren, analysirt, alle metallischen Bestandtheile direct dem Gewichte nach bestimmt und darnach auf 100 Th. berechnet. Die Zusammensetzung ergab:

Kupfer	80,84 Proc.
Zinn	18,37 "
Blei	0,48 "
Nickel	0,20 "
Eisen	0,16 "

Diese Bronze, welche äusserst brüchig war und unter dem Hammer barst, war also sehr verschieden von den anderen und näherte sich weit mehr der Zusammensetzung der Glockenspeise, als der der zähen Bronze.

Ed. Hofer-Grosjean¹⁾ empfiehlt zum Clichiren der Holzschnitte und Druckformen²⁾ eine Legirung von

Blei	500
Zinn	360
Kadmium	225

C. Stölzel³⁾ berichtet über das Ergebniss seiner Versuche, auf Gegenständen von Messingblech eine körnige Oberfläche herzustellen, wodurch eine darauf folgende Vergoldung oder Versilberung ebenfalls körnig erscheint. Nachdem bereits früher für Uhrenteile die sogenannte Grenage (durch Einreiben eines angefeuchteten breiartigen Gemenges von Silberpulver, Kochsalz und Weinstein) üblich war, kommen seit einiger Zeit, insbesondere von Wien, Paris und Schwäbisch-Gmünd, messingene oder mit Messingbeschlägen und Messingfassungen aller Art versehene Luxusartikel in den Handel, welche eine schöne körnige Vergoldung zeigen. Den Besuchern der Pariser Ausstellung werden unter Anderem die geschmackvollen Wiener Portefeuillewaaren in Erinnerung sein, auf denen ebenfalls vielfach diese Art der Vergoldung angebracht war und nicht wenig zu ihrem gefälligen Aussehen beitrug. Nach einer durch Versuche von

1) Ed. Hofer-Grosjean, *Bullet. de la société industr. de Mulhouse* 1868 Janvier p. 53; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 IX p. 406.

2) Eine ähnliche Legirung wurde schon von Wood und Lipowitz empfohlen; vergl. *Jahresbericht* 1862 p. 189. (Der Zusatz von Kadmium zu den leichtflüssigen Metallgemischen bei der Herstellung von clichirten Druckformen ist seit langer Zeit üblich. Siehe v. Kurrer, *Geschichte der Zeugdruckerei*, Nürnberg 1840 p. 111.)

3) C. Stölzel, *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 411; *Schweiz. polyt. Zeitschrift* 1868 p. 116; *Bayer. Kunst- u. Gewerbebl.* 1868 p. 228; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1120; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 174; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 218; *Hess. Gewerbebl.* 1868 p. 218.

Haug festgestellten Thatsache lösen sich beim Gelbbrennen des Messings die beiden Bestandtheile desselben nicht in demselben Verhältnisse, wie sie in der Legirung vorhanden sind, auf, sondern verhältnissmässig mehr Zink als Kupfer, in Folge dessen an der Oberfläche eine Anreicherung von Kupfer und ein tieferer gelber Farbenton entsteht. Berücksichtigt man ferner, dass durch Abänderung des Mischungsverhältnisses der dabei angewandten Säuren und sonstigen Substanzen die Gegenstände entweder ein glattes glänzendes oder mehr ein rauhes mattes Ansehen annehmen, so erscheint es nahe liegend mittelst geeigneter Vorbeizflüssigkeiten eine körnige Oberfläche des Messings hervorbringen zu können.

Unter den verschiedenen hierfür anwendbaren Verfabrungsweisen empfiehlt sich zunächst folgendes durch leichte Ausführbarkeit und Billigkeit. Die Gegenstände werden 12 Stunden oder darüber in eine Vorbeize von 1 Maasstheil gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, 1 Maasstheil gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure und 8 Maasstheilen Wasser eingelegt, so dass sie sich nicht gegenseitig bedecken, sondern von allen Seiten von der Flüssigkeit umgeben sind. Nach dieser Zeit hat sich auf denselben ein loser feinpulveriger grauschwarzer Ueberzug gebildet, unter welchem nach dem Abspülen mit Wasser ein feinblättriges moiréartiges Gefüge des Messings erscheint, worauf man sie zur Entwicklung des Kornes dem Gelbbrennen unterwirft. Letzteres geschieht in der Art, dass man die vorgebeizten Gegenstände zunächst in Salpetersäure eintaucht, welche bereits früher länger zum Gelbbrennen diente, dann rasch hinter einander in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure und endlich in das zum Brillantiren bestimmte Gemisch von 2 Vol. concentrirter Salpetersäure und $1\frac{1}{2}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure, dem etwas wenig Kochsalz zugesetzt wurde; von da gelangen sie sogleich in reines Wasser. Um die letzten dem Metalle etwa noch anhängenden kleinen Mengen von Säuren vollständig zu neutralisiren, ist es zweckmässig, die Gegenstände, ehe man sie mit Sägespänen abtrocknet, schliesslich noch durch eine verdünnte Sodalösung, oder durch Kalkmilch hindurchzuziehen. Begreiflicher Weise hängt das Hervortreten des Kornes, abgesehen von richtiger Ausführung des Vorbeizens und Gelbbrennens, einigermaassen auch von der Beschaffenheit des Messingbleches selbst ab, insoferne nämlich dünne Bleche im Allgemeinen ein feineres und weniger hervortretendes Korn als stärkere zeigen, da bei jenen durch den fortgesetzten Wahlprocess das ursprünglich körnig krystallinische Gefüge des Messings sich in ein immer feinfaserigeres verwandelt hat. Zu möglichster Abkürzung der Operation des Vorbeizens wurden noch mehrere andere Wege versucht. Hierbei brachte man in Anwendung theils Säuren, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser in

verschiedenen Verdünnungsgraden, theils Lösungen von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali, Kochsalz und Schwefelsäure, saurem chromsaurem Kali und Salzsäure, theils endlich angesäuerte Lösungen von Metallchloriden, Kupferchlorid, Zinkchlorid und Zinnchlorid. Auf verschiedene Art liess sich ebenfalls eine körnige Oberfläche erzielen; namentlich erhält man noch befriedigende Resultate in der Art, dass man die Gegenstände etwa 2 Stunden lang in eine Mischung von 1 Maasstheil einer gesättigten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali und 2 Maasstheilen gewöhnlicher concentrirter Salzsäure einlegt. Wesentlich beschleunigt wird ferner der Process durch gleichzeitige Anwendung einer galvanischen Batterie, indem man die Gegenstände mit dem positiven Pole (dem Kupfer- oder Kohlenpole) in Verbindung setzt und entweder in die oben angegebene verdünnte Lösung von Schwefelsäure und Salpetersäure oder von chromsaurem Kali und Salzsäure einbringt, während man am negativen Pole eine Messing- oder sonstige Metallplatte eintaucht.

Galvanotechnik.

Weil's treffliche Methode der Verkupferung des Eisens¹⁾, welche bereits 1867 von W. Liecke²⁾ zum Gegenstand von ausgedehnten Versuchen gemacht worden war, ist nun auch von Kunheim³⁾ einer eingehenden Prüfung unterworfen worden. Wir theilen die von letztgenanntem Chemiker publicirte Arbeit im Auszuge mit. Der durch Salzsäure und Wasser gereinigte Gegenstand wird mit Zinkdraht umwickelt und in eine Lösung von 800 Grm. Aetsnatron in 10 Liter Wasser gehängt. Zu dieser Lauge werden 1500 Grm. Seignettesalz (weinsaures Kali-Natron) gefügt, darauf 350 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd. Dies giebt 11—12 Liter Flüssigkeit von 19° B. Diese Flüssigkeit behält immer ihre Wirksamkeit, so lange man das Kupfer, welches consumirt wird, ersetzt. Die Kupferstärke an dem verkupferten Gegenstande nimmt continuirlich zu, je nach der Zeit seines Verbleibens in der Flüssigkeit, so dass auch eine massive Kupferplatte, welche mit Zinkdraht umwickelt ist, stets zunimmt. Je nach Bedarf, d. h. nach der zu erzielenden Stärke des Kupfers und

1) Jahresbericht 1865 p. 72; 1866 p. 33 u. 35.

2) Jahresbericht 1867 p. 47.

3) Kunheim, Verhandl. zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1867 p. 216; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 114; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 286; Polyt. Centralbl. 1868 p. 906; Polyt. Notizbl. 1868 p. 233; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 365.

Wagner, Jahresber. XIV.

der Grösse des Körpers, bleibt derselbe 3, 12, 24, ja 72 Stunden lang in der Flüssigkeit. Dann wird er herausgenommen und mit lauem, sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, etwa $\frac{1}{10}$ procentig, abgespült, so lange, bis das abfliessende Wasser neutral reagirt. Die Kufen, welche zur Verkupferung des Eisens dienen sollen, sind am besten aus Holz, mit Gutta Percha ausgelegt und mit einem Holzdeckel bedeckt. Der verkupferte Gegenstand wird nach dem Abwaschen getrocknet, und zwar geschieht dies in einer Trockenkammer bei 50° C. Die Stücke, welche für das Innere des Hauses gebraucht werden, wie Geländer, Oefen, Ornamente, Rahmen u. s. w. sind nun fertig und gegen die Oxydation des Eisens geschützt. Das Bronziren geschieht durch Schwefelnatrium oder auch durch eine Fortsetzung des galvanischen Verfahrens. Wenn nämlich dieselbe Verkupferungsflüssigkeit 2—3 Mal so viel Kupfer enthält, als zur gewöhnlichen Verkupferung nöthig ist, so verkupfert diese Flüssigkeit nicht, sondern sie bronziert. Bei weniger Contact, wenngleich symmetrischen Berührungen mit dem Zinkdraht, nimmt das Kupfer der Reihe nach folgende Farben an: Orange, Silberweiss, Hellgelb, Goldgelb, Carmoisin, Grün, braun und dunkel Bronzefarben. Sobald eine gewünschte Farbe erreicht ist, wäscht man mit warmem, nicht gesäuertem Wasser, und trocknet den Körper bei 50° C. Dieser Farbenwechsel ist von 5 zu 5 Minuten bemerkbar; je nach der Stärke der Alkalität der Lauge vermehrt sich die Stärke der Reaktion. Stücke für's Freie, oder solche, welche dem Regen oder dem Meereswasser ausgesetzt sind, müsste man, um die nöthige Stärke der Verkupferung zu geben, 3—4 Wochen im ersten Bade lassen, weshalb man für diese Anwendungen, wo nur 12—18 Stunden im ersten Bade verkupfert worden ist, die Stücke mit warmem Wasser abwaschen und sie dann noch 12—24 Stunden in einem gewöhnlichen Bade von schwefelsaurem Kupferoxyd halten muss, wodurch die Stärke der Verkupferung sich erhöht.

Die Praxis hat gezeigt, dass wegen der vollständigen Adhärenz des Kupfers auf dem Eisen eine Dicke von $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$ Millimeter Kupfer für alle Verwendungen im Freien ganz hinreichend ist. Diese Ersparniss an Kupfer schon lässt gegen das verbreitetere Oudry'sche Verfahren ¹⁾ einen bedeutenden Vorzug erkennen. Dieses letztere besteht darin, dass man das Eisen nach der gewöhnlichen Reinigung vom Roste mit verschiedenen Schichten einer Mennigfarbe bestreicht, diese mit einem in Benzol aufgelösten Gummilack und diesen mit einer Graphitschicht, welcher die Oberfläche leitend machen soll, überzieht, worauf dann, mit Hülfe der Volta'schen Batterie, aus einem

1) Jahresbericht 1864 p. 67.

sauren Kupfervitriolbade eine Schicht Kupfer gefällt wird. Es hat aber die so erhaltene Kupferschicht gar keine Adhärenz am Eisen. Nach einem Einschnitt in das Kupfer bis auf's Eisen kann man das Kupfer abheben, weshalb die Kupferschicht, welche vor Rost schützen soll, wol viermal so stark, als beim Weil'schen Verfahren sein muss. Ausserdem aber leidet beim Oudry'schen Verfahren die Delicatesse der Ornamentation durch die verschiedenen, oben beschriebenen Anstriche, während durch das Weil'sche Verfahren die feinsten Ornamente des Gusseisens an Zartheit nicht verlieren. Ein anderer wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass das Gusseisen von beliebiger Grösse und verschiedenster Ornamentation sich gleichmässig verkupfert, was selbst nach dem bekannten Elkington'schen Verfahren nicht mit gleichem Maasse der Fall ist. Dieses Elkington'sche Verfahren ist die directe Verkupferung mittelst eines Bades aus Cyankalium und Cyankupfer mit Hülfe der Bunsen'schen Batterie; dieses Verfahren ist sehr wol anwendbar für kleinere Gegenstände, aber nicht für grosse Stücke, weil sich die abgebeizten Gussstücke schon im Momente des Hebens aus dem Bade mit einer, wenn auch fast unsichtbaren Schicht Eisenoxyd bedecken. Da aber das Oxyd sich nicht auflöst, so werden die grossen Stücke entweder nicht adhärent oder nicht vollständig verkupfert. Ein anderer Nachtheil des Elkington'schen Verfahrens ist sein hoher Preis. Es wird das theure Cyankalium angewendet, welches eine fortwährende Zersetzung in Ammoniak und Blausäure erleidet, und, abgesehen von seinem hohen Preise, auch den Arbeitern lästig und ihrer Gesundheit nachtheilig wird.

Nach C. Stölzel¹⁾ lässt sich eine dünne Verkupferung des Eisens in der Weise erreichen, dass man die Gegenstände, nachdem man sie von etwa daran haftendem Roste vorher befreite, unter Anwendung einer Bürste mit harten Borsten, mit Weinsteinpulver, welches mit Kupfervitriollösung durchtränkt ist, scharf bürstet. Hierdurch erzielt man sehr rasch gleichzeitig die Reinigung und eine haltbare gleichmässige Verkupferung.

Barral²⁾ berichtet über Masselotte's Verfahren der matten Vergoldung auf pyro-elektrischem Wege. Die

1) C. Stölzel, Bericht des Nürnberger Gewerbevereins 1868 p. 54; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 231; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 339; Polyt. Centralbl. 1868 p. 921; Polyt. Notizbl. 1868 p. 191; Kurhess. Blätter 1868 No. 71 p. 1190; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 365; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 115.

2) Barral, Bullet. de la société d'Encouragement 1868 Mars p. 129; Bullet. de la société chim. 1868 X p. 166; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 64.

Anwendung der galvanischen Vergoldung anstatt der Feuervergoldung gehört zu den vielen schönen Erfindungen unseres Jahrhunderts; ein sogenanntes mattes Gold vermag man jedoch mittelst dieser Vergoldungsmethode bisher in nur unvollkommener Nachahmung zu erzeugen. Nur glänzende orangegelbe Vergoldung lässt sich auf galvanischem Wege leicht erhalten. Auch würde die Feuervergoldung, ungeachtet der von der Wissenschaft ausgehenden Aufmunterungen zu ihrer Beseitigung und ungeachtet der Concurrenz der elektrochemischen Methoden, noch wenig verdrängt worden sein, wenn nicht im Jahre 1850 Masselotte (12, rue Villehardouin in Paris) die von ihm sogenannte pyro-elektrische Vergoldung (*doree pyro-electrique*) erfunden hätte. Um von diesem Verfahren eine richtige Vorstellung zu geben, ist es erforderlich auf einige Einzelheiten bezüglich der Ausführung der älteren Quecksilbervergoldung einzugehen. Bekanntlich wird bei der Feuervergoldung das Gold in Form von Amalgam angewendet. Zur Darstellung dieses Amalgames erhitzt man 1 Theil reines, mit 15 Tausendtheilen Silber legirtes Gold in Form von dünnen Blättern in einem Schmelztiegel zum Dunkelrothglühen, reibt es dann durch Umrühren mit 8 Theilen Quecksilber zusammen und giesst die Masse, nachdem das Gold sich gelöst hat, in kaltes Wasser. Das auf diese Weise dargestellte Amalgam ist teigartig und lässt sich zwischen den Fingern leicht kneten. Bevor man es auf Bronzegegenstände aufträgt, müssen diese einer mehrfachen vorgängigen Behandlung unterworfen werden, mittelst deren ihnen eine ganz reine Oberfläche ertheilt wird. In den von Masselotte übergebenen Mittheilungen beschreibt er als erfahrener Arbeiter sämtliche Operationen in folgender Weise. Zunächst werden die zu vergoldenden Stücke gegläut, um sie von allen ihnen möglicherweise anhängenden Fetttheilchen zu befreien und die Poren der Oberfläche zu öffnen, indem bei dieser Operation nicht allein ein Theil des Kupfers, sondern auch ein bedeutender Theil des in allen Bronzen enthaltenen Zinkes oxydirt wird.

Nach dem Erkalten werden die Stücke in verdünnte Schwefelsäure getaucht, welche das durch das Glühen gebildete Kupfer- und Zinkoxyd aufnimmt; dann werden sie in concentrirte Salpetersäure gebracht und dadurch von noch anhängendem Oxydul befreit. Die so abgebeizten Gegenstände enthalten an ihrer Oberfläche fast gar kein Zink mehr, ein durchaus nothwendiges Erforderniss, damit das Quecksilber nicht zurückgehalten wird und leicht verdampfen kann. Hierauf schreitet man zur Vergoldung selbst. Um ein Stück zu vergolden, mit anderen Worten um das Goldamalgam auf die Oberfläche dieses Stückes aufzutragen und auf derselben auszubreiten, bedient man sich der bekannten Kratzbürste, eines aus nicht ausgeglühtem Mes-

singdrahte angefertigten Pinsels. Vorher muss man aber die Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes mit einer dünnen Quecksilberschicht überziehen (aviviren), damit sich das Amalgam gut aufragen lässt und am Stücke haftet. Zu diesem Zwecke bereitet man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul (auf 1 Liter Wasser 1 Grm. Quecksilber in $2\frac{1}{2}$ Grm. Salpetersäure gelöst), befeuchtet die Kratzbürste mit dieser Flüssigkeit (dem Quickwasser) und reibt damit einen Theil der zu vergoldenden Fläche; dieselbe nimmt in Folge der Fällung des Quecksilbers und der Bildung einer geringen Menge Kupferoxyd sofort eine schiefergraue Farbe an. Hierauf imprägnirt man die Kratzbürste mit etwas Amalgam und reibt damit den vorher mit Quecksilber bedeckten Theil der Fläche möglichst regelmässig ein. Hierbei ist die ganze Aufmerksamkeit, Sorgfalt und Geschicklichkeit des Arbeiters erforderlich, denn das Gelingen hängt nicht mehr von den chemischen Wirkungen, sondern ausschliesslich von der Uebung und der Gewandtheit des Operirenden ab. Die Arbeit wird auf einem Tische vorgenommen, dessen Platte eine mit Rändern und zum Abflusse des Wassers in der Mitte mit einem Loche versehene Steintafel bildet. Das Goldamalgam kommt auf eine Steinplatte zu liegen, von welcher der Arbeiter es mit der Kratzbürste aufnimmt, nachdem er es mit den Fingern etwas auseinander gedrückt hat. Quer über diese Platte wird ein Bretchen, und auf dieses der zu vergoldende Gegenstand gelegt, damit die hervorspringenden Theile der Bronze sich nicht in Folge der Reibung an einem harten Körper abnutzen können.

Ist das Stück mit Amalgam überzogen, so spült man es mit reinem Wasser ab und trägt es in den Ofen ein, um das Quecksilber zu verdampfen. Das Gold bleibt dann auf dem Metalle in einer Schicht befestigt zurück, welche möglichst regelmässig sein muss. Wenn man aber den Gegenstand ausschliesslich zu dem Zwecke erhitzen wollte, um das Quecksilber zu verdampfen, so würde das Gold die Bronzeffäche nach Art eines Schleiers bedecken, so dass nicht vergoldete Zwischenräume zurückbleiben würden. Man muss daher den Gegenstand beim Erhitzen mit der Kratzbürste behandeln, um das durch die höhere Temperatur in bedeutendem Grade erweichte Amalgam gehörig auszubreiten. Kurz, man verfährt ganz so, wie die Verzinner beim Verzinnen von kupfernen oder eisernen Gegenständen. Auch zu dieser Arbeit bedarf es einer grossen Geschicklichkeit. Es ist von Wichtigkeit, zum Bürsten des Stückes den Augenblick zu wählen, wo dasselbe den dazu geeignetsten Temperaturgrad erreicht hat. Der Arbeiter erkennt diesen Moment daran, dass, wenn er die erhitzte Bronze mit einer feuchten Kratzbürste berührt, ein schwaches Zischen sich hören lässt. Die Temperatur muss demnach in diesem

Augenblicke etwas höher sein als die des kochenden Wassers; bei diesem Wärmegrade geräth das bisher graulichweisse Amalgam in's Schmelzen, nimmt einen sehr lebhaften Glanz an und muss nun gebürstet werden. Der Arbeiter nimmt hierzu den Gegenstand in die mit einem sehr dicken Handschuh bekleidete linke Hand, und bürstet denselben, indem er ihn über eine neben dem Ofen angebrachte Platte hält. Dabei muss er Sorge tragen, die Bürste nach allen Richtungen hin zu führen, auch darf er keine Vertiefung mit derselben unberührt lassen; ferner muss er den Augenblick berücksichtigen, wo der Gegenstand, weil er nicht mehr heiss genug ist, wieder in den Ofen gebracht werden muss; er nimmt ihn dann von Neuem heraus, bürstet ihn wiederum und wiederholt dieses Verfahren 5—6 Mal. Hierauf ist das Quecksilber vollständig verdampft und nur das Gold in Form einer blassgelb gefärbten Haut auf der Bronze zurückgeblieben.

Masselotte hebt hervor, dass die Behandlung im Ofen das gefährlichste Stadium der Quecksilbervergoldung ist; denn zwei Monate fortwährender Beschäftigung damit sind wirklich hinreichend, die Quecksilberkrankheit hervorzurufen. Zur Verminderung der Gefahr suchte man zunächst einen besseren und vollständigeren Zug bei den Ofen hervorzurufen und dann wurde die Einrichtung getroffen, dass jeder Arbeiter in bestimmter Reihenfolge die Arbeit vor dem Ofen verrichten musste, und zwar nur einmal monatlich. Bei der Auftragsarbeit oder der „Arbeit am Steine“ (*travail à la pierre*) ist die Gefahr weit geringer; es sind mindestens zwei Jahre erforderlich, damit dieselben Störungen im körperlichen Zustande eintreten, wie sie durch zweimonatliche Arbeit am Ofen hervorgerufen werden. Nach Masselotte's Versicherung wirkt bei der „Arbeit am Stein“ nur das salpetersaure Quecksilbersalz schädlich, wogegen das Amalgam in Folge seines unlöslichen Zustandes auf die Arbeiter fast gar keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Zeigt das Stück nach dem Herausnehmen aus dem Ofen ein trübes Aussehen (das sogenannte *buis*), so wird die Arbeit in folgender Weise fortgesetzt. Ist eine Retouche nicht erforderlich (was jedoch fast stets der Fall, weil man den Gegenstand, wenn er vollkommen ausfallen soll, zuweilen noch zwei- oder dreimal auf den Vergoldestein zurückbringen muss, um ihn zu retouchiren), so erhitzt man das Stück ziemlich stark, damit es eine entschiedener gelbe Farbe annimmt und die etwa noch vorhandene, den Farbeton ablassende geringe Menge Quecksilber verdampft, mit anderen Worten, man „lässt treiben“. Seine Farbe wird dann bald ockergelb und nun ist nur noch Gold auf der Bronzefläche vorhanden. Die dann folgende Reihe von Arbeiten ist bezüglich der Wirkungen auf die Gesundheit unschädlich. Zunächst kommt die Behandlung mit der Kratzbürste, durch welche das Stück von seinem matten, trüben

Farbetone befreit wird und Glanz und Feuer erhält. Bei dieser Operation befeuchtet man die Bürste mit einem Aufgusse von Eibischwurzel und reibt damit die vergoldeten Flächen, wodurch dieselben ein zwischen dem Matten und dem Polirten die Mitte haltendes Ansehen bekommen. Das Reiben wird in einer, Wasser und Althäawurzel enthaltenden Wanne vorgenommen; die Stücke liegen auf in diesem Gefässe angebrachten Querstegen.

Hierauf muss man nun zwei, je nach dem zu erzielenden Resultate verschiedene Wege einschlagen. Zur Erzeugung bloss der glänzenden orangegelben Vergoldung (Farbe des Muschelgoldes) erhitzt man das Stück, um ihm „Nachwuchs“ (*revenu*) zu geben und seiner Fläche ein gleichmässigeres Gelb zu ertheilen; dann kommt das „Aufsieden“ oder „Färben“ (*mise en couleur*), wodurch es einen höheren Farbeton erhält. Die „Farbe“ besteht aus gepulvertem Röthel und verschiedenen sauren Salzen. Ihr Zweck ist, die Goldschicht zu affiniren und dieselbe von verschiedenen fremden Oxyden, welche sich bei den vorangehenden Manipulationen gebildet haben, zu befreien. Man reibt die Bestandtheile mit Wasser zu einem etwas dicklichen Brei an, trägt denselben mittelst eines Pinsels auf, erhitzt die Bronze auf etwa 130° C., löscht sie in kaltem Wasser ab und taucht sie dann in Wasser, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert worden; darauf wäscht man das Stück in lauwarmem Wasser ab, trocknet es und polirt alsdann die Theile, welche ein polirtes Ansehen erhalten sollen. Zur Darstellung von matter Vergoldung unterwirft man das Stück noch folgenden Operationen: Die Theile, welche matt werden sollen, isolirt man von denen, die später polirt werden, besonders aber von denen, die dem Blicke entzogen bleiben sollen, und deshalb auch nicht vergoldet wurden. Zu diesem Zwecke überzieht man sie mit der sogenannten Reserve, einem aus Spanischweiss mit Wasser angerührten Brei.

Die auf diese Weise vorbereiteten Stücke werden mit Eisendraht an gleichfalls eiserne Stangen (sogen. Kloben, *mandrins*) befestigt und sind nun zum Einhängen in den Ofen fertig. Dieser Ofen hat folgende Einrichtung: Der Fussboden, auf welchem er steht, ist an einer Seite mit Platten oder Fliesen von emaillirter Fayence belegt, welche zur Aufnahme der weggespritzten Theile der (unten angegebenen) Salzmischung dienen; in der Mitte steht der nach Art eines Küchenherdes eingerichtete Ofen; auf demselben steht ein eiserner Dreifuss, der zum Tragen der zum Mattiren dienenden Pfanne bestimmt ist; letztere ist in eine zweite, gusseiserne Pfanne mit Ofenkitt, der den Zwischenraum ausfüllt, eingesetzt. In der Mitte ist die Sohle mit einer sehr starken Gusseisenplatte versehen, welche den Herd bildet. Auf allen vier Seiten derselben sind niedrige Mauern aus Ziegelsteinen

aufgeführt, welche mit dem Boden des Ofens verbunden sind; das Ganze ist mit starkem Blech bedeckt. An der Seite des Ofens, welche der für die Aufnahme der Pfanne bestimmten gegenüber liegt, kann man einen Kessel anbringen, in welchem man mittelst einer besonderen kleinen Feuerung kochendes Wasser bereitet. An derselben Seite des Ofens, jedoch ausserhalb desselben, wird ein grosser, ovaler Zuber von 700 bis 800 Liter Inhalt aufgestellt und mit Wasser gefüllt erhalten, dessen Dauben an ihrem oberen Theile mit Leinwand besetzt werden, welche alle verspritzten Theile einsaugt.

Das Mattirpulver ist ein Gemenge von verschiedenen feingepulverten Salzen und besteht hauptsächlich aus Kalisalpeter, Kalialaun, gereinigtem Kochsalz und Glasgalle. Diese Composition affinirt die Oberfläche der Goldschicht in sehr kräftiger Weise. Sie muss auf dem vergoldeten Stücke zum Schmelzen erhitzt werden; im Augenblicke ihres Schmelzens entsteht der sammetähnliche Schimmer des matten Goldes. Es wurde früher schon bemerkt, dass das angewendete Gold 15 Tausendtheile Silber enthält. Durch das Mattirpulver werden die in der Masse des Goldes gleichförmig vertheilten Silbertheilchen beseitigt und in Folge davon erhält das vergoldete Stück das matte Ansehen. Um dieser Operation den gehörigen Widerstand leisten zu können, muss die Goldschicht eine sehr gleichmässige Dicke haben; ist sie nicht hinlänglich stark, so würde das Mattirpulver das Kupfer angreifen und dann würden sich die zu schwachen Partien der Goldschicht abblättern oder abschuppen. Das Mattirpulver wird, wie schon bemerkt, bei höherer Temperatur angewendet, bei welcher die Salze, aus denen es besteht, in ihrem Krystallisationswasser schmelzen. Dies geschieht in einer einfachen Pfanne von emailirter Fayence. Die anzuwendende Temperatur darf den Schmelzpunkt des Bleies nicht übersteigen; bei zu starker Hitze würde das Mattirpulver sich zersetzen, indem dann die Salze gegenseitig auf einander einwirken. Auch muss diese Temperatur sehr gleichmässig unterhalten werden, um eine innige Vermischung der Salze und nicht ihre Zersetzung zu bewirken. Das geschmolzene Mattirpulver muss die Consistenz eines dünnen Breies zeigen. Nachdem der Ofen sammt Zubehör in der angegebenen Weise aufgestellt, das Feuer angezündet, der Mattirpfanne die passende Temperatur gegeben, und die zu mattirenden Stücke an den Kloben befestigt worden, schreitet man zur Operation des Mattirens selbst, deren gehörige Ausführung nicht allein gute Augen, kaltes Blut, körperliche Kraft und Geduld, sondern auch die Fertigkeit und Gewandtheit erfordert, welche nur eine lange praktische Beschäftigung mit der Vergoldungskunst verschafft. Die Gegenstände werden in der Weise in den Ofen eingetragen, dass das Ende des Klobens, welches der Vergolder in der Hand hält, ausserhalb des

Ofens bleibt und nicht heiss wird. Die Gegenstände kommen nicht auf die Kohlen zu liegen, sondern werden in der Luft gehalten, so dass ihre sämtlichen Theile von der strahlenden Wärme des Ofens gleichförmig getroffen werden. Hat man mit Stücken zu thun, welche an verschiedenen Stellen eine verschiedene Dicke besitzen, so muss man die Vorsichtsmaassregel beobachten, sie der Einwirkung des Feuers in der Weise auszusetzen, dass die Wärme sich in ihnen recht gleichmässig verbreitet und nicht ein Theil eine höhere Temperatur annimmt als ein anderer.

Nachdem man das Stück die erforderlichlich lange Zeit auf dem Feuer gelassen, erhält es seinen „Nachwuchs“ (*revenu*), indem seine grünliche Färbung in ein schönes Goldgelb übergeht. Erhitzt man den Gegenstand zu stark, so wird der Ton bräunlich und verblasst darauf wieder — ein Anzeichen, dass das Mattirpulver verbrannt ist; das Stück erscheint dann fahlgelb, gefleckt, gestreift oder marmorirt. Bei zu schwachem Erhitzen dagegen fällt das Matt klar, halbgläzend und vollständig gestreift oder jaspirt aus. Bei den zwischen diesen beiden Extremen liegenden Temperaturgraden gehen die Gegenstände durch sämtliche Töne. Das Auge des Vergolders muss die genügende Uebung haben, um dem „Nachwachsen“ zu dem geeignetsten Zeitpunkte Einhalt zu thun. Sobald der „Nachwuchs“ eingetreten ist, lässt man das Stück etwas abkühlen und trägt mit Berücksichtigung der Metallstärken auf die schwächsten Theile sofort das Mattirpulver auf, denn das Stück erkaltet rasch. Auch hier ist einer Schwierigkeit Rechnung zu tragen, nämlich der Unterhaltung einer geeigneten Temperatur, was sich nur durch die Praxis erlernen lässt; denn ist das Mattirpulver auf das Stück aufgetragen, so hat es das Bestreben, letzteres abzukühlen, weil es selbst eine niedrigere Temperatur hat. Ist dieses Stück zu heiss, so schmilzt das Mattirpulver zum zweiten Male, friisst die Vergoldung an, löst sich theilweise los und das Resultat fällt unregelmässig aus. Ist dagegen das Stück zu kalt, so erhärtet das Mattirpulver auf demselben, bleibt ohne Wirkung und löst sich von selbst los. Bei dem geeigneten Temperaturgrade, auf dessen Erfassung es ankommt, „schreit“ (zischt) das Mattirpulver, indem es in Fluss geräth, auf dem Metalle; nach einem kaum bemerkbaren Aufkochen erstarrt es. Dann breitet man den Teig mittelst eines Pinsels aus starker Seide möglichst gleichmässig auf dem Metalle aus und bringt den Gegenstand wieder in den Ofen. In Folge der Einwirkung der Wärme erweicht das Mattirpulver; die chemische Wirkung beginnt; die Salze reagiren auf einander und der Salpeter lässt Blasen von Stickstoffoxyd entweichen, was man an der röthlichen Färbung erkennt, welche das Mattirpulver annimmt. Die aufgetragene Schicht Mattirpulver darf nicht sogleich wieder in Fluss gerathen, man

darf deshalb die Hitze nicht zu lange auf das Stück einwirken lassen. Sobald der richtige Zeitpunkt eingetreten ist, trägt man eine zweite Schicht des Pulvers auf und erhitzt neuerdings. Bei manchen Stücken muss dieses Verfahren drei- bis viermal wiederholt werden. Während des Erhitzens werden die Kloben ununterbrochen in der Hand umgedreht, so dass alle Seiten des Gegenstandes der Einwirkung der Wärme ausgesetzt werden. Sobald das Pulver wiederum in Fluss geräth, wird das Stück gelb und man sagt alsdann: „das Mattirpulver fliesst“, und die Substanz fliesst auch wirklich wie zerlassene Butter, indem sie das Stück einhüllt, so dass das gelbe Gold hindurchschimmert. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, zieht man das Stück rasch zurück und wirft es in den oben erwähnten mit Wasser gefüllten Zuber. Die Salzmasse löst sich darin von dem Stücke mehr oder weniger vollständig los. Man braucht dann nur das Stück noch abzuwaschen und zu trocknen.

Das im Vorstehenden beschriebene alte Verfahren liefert die dauerhafteste und schönste Vergoldung. Die auf elektrochemischem Wege stark vergoldeten, mit einer ebenso dicken Goldschicht wie bei Quecksilbervergoldung überzogenen Stücke würden, ohne Schaden zu leiden, die Einwirkung des Mattirpulvers und des Feuers ebenso gut ertragen können; allein diese Operation würde zu keinem Resultate führen, denn das Stück würde in fast ganz demselben Zustande bleiben wie vorher, und zur Erzeugung von Matt müsste ihm der Quecksilbervergoldder eine leichte Schicht Amalgam geben. In diesem Falle aber würde die auszuführende Arbeit beinahe ebenso langwierig sein, wie bei der Quecksilbervergoldung. Der Molecularzustand des Niederschlages ist also zur Erzeugung von Matt von grosser Wichtigkeit. Andererseits ist die Quecksilbervergoldung bei sehr zarten Stücken, welche in Folge der Einwirkung des Quecksilbers und des Feuers zerbrechen oder verderben würden, nicht anwendbar. Diese Betrachtungen brachten Maselotte im Jahre 1850 auf den Gedanken, die Stücke zunächst in einem, nur eine Goldlösung enthaltenden Bade galvanisch zu vergolden; sie dann mit einer zweiten, aus Goldamalgam bestehenden Schicht zu überziehen und zwar in einem Bade, welches Cyangold nebst Cyanquecksilber enthält. Dieses Bad muss in den, dem zu erzielenden Farbentone entsprechenden Verhältnissen zusammengesetzt werden. Die Anode besteht blos aus einer Goldblechplatte, folglich kann das Bad nicht constant bleiben; deshalb muss man von Zeit zu Zeit etwas Quecksilbersalz zusetzen und der elektrische Strom muss mit Aufmerksamkeit regulirt werden. Ist der Niederschlag dick genug, so wird er mit einem besonderen Salzgemenge überzogen; man hält den Gegenstand über ein hellbrennendes Feuer und löscht ihn, nachdem er eine genügend hohe Temperatur angenommen hat und der Salz-

teig calcinirt worden ist, in angesäuertem Wasser ab. Die Färbung des Goldes stimmt dann beinahe vollständig mit der eines mit Quecksilber vergoldeten Stückes vor dem Mattiren überein. Das Mattiren selbst wird nun ganz auf dieselbe Weise wie bei dem älteren Verfahren ausgeführt und es lassen sich die vollkommensten Resultate erzielen, ohne dass die Arbeiter irgendwie den schädlichen Einflüssen von gefährlichen Dämpfen ausgesetzt wären. Beim Erhitzen der niedergeschlagenen Amalgamschicht erfolgt eine Reinigung der Oberfläche ohne Verflüchtigung von Quecksilber. Die zahlreichen, für Pariser Bronzefabrikanten von *Masselotte* vergoldeten Gegenstände haben ihren Werth durch ihre Dauer erwiesen; sie haben der Abnutzung und dem Einflusse schwefelwasserstoffhaltiger Dämpfe etc. widerstanden und eine mehrfach wiederholte Behandlung mit dem Mattirpulver vollständig ausgehalten. Siebzehnjährige Erfahrungen haben die Unschädlichkeit des Verfahrens für die Gesundheit der Arbeiter, sowie die Vollkommenheit und die Dauerhaftigkeit der mittelst desselben erzielten Resultate zweifellos erwiesen. (Nach neueren Untersuchungen von H. Struve (1867) besteht die Metallschicht der Feuervergoldung nicht aus reinem Gold, sondern aus einem Goldamalgam, welches 13,3 — 16,9 Proc. Quecksilber enthält. Die Red.)

G. L. von Kress ¹⁾ macht ausführliche Mittheilungen über eine Formmasse für Galvanoplastik ²⁾. Grosse Gegenstände, welche schwierig in Gutta-Percha zu pressen sind, besonders solche, auf welchen feine Ciselirungen vorkommen, sodann landschaftliche Gegenstände mit geätzten Wolkenpartien, lassen sich vortrefflich in dieser Masse abformen, und namentlich solche kleinere Relief-Landschaften, wie sie in der Anstalt des Verf. in vielen hundert Dutzenden gefertigt werden, lassen sich in dieser Masse schnell und massenweise herstellen, wodurch billige Preise erzielt werden können. In Gutta-Percha kann man nur durch Pressung scharfe Formen darstellen, während die eben erwähnte Masse flüssig gemacht und gegossen werden kann. Der Former legt sich verschiedene Modellplatten auf einen Tisch, umfasst jede mit einem Streifen von Töpferthon, macht alsdann in einem Tiegel die Masse flüssig und übergiesst dann sämtliche Modellplatten. Die Modellplatten muss man vor dem Aufguss leicht mit Oel übergehen. Die Formmasse darf nicht zu heiss gegossen werden, indem sie, wenn dies der Fall ist, auf dem Modelle hängen

1) G. L. von Kress, Die Galvanoplastik für industrielle und künstlerische Zwecke, Frankfurt a/M. 1867 (daraus: Polyt. Notizbl. 1868 p. 35; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 520; Polyt. Centralbl. 1868 p. 629; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 416).

2) Jahresbericht 1865 p. 183; 1866 p. 83.

bleibt, wodurch die Form unbrauchbar wird. Sind die Formen gänzlich erkaltet, dann lassen sich dieselben leicht von dem Original abheben und man hat den schärfsten Abguss. Wie gesagt: die feinsten, geätzten Töne in aqua tinta-Manier geben sich wieder und es können in kurzer Zeit eine Menge Formen angefertigt werden. Nach dem Erkalten der Formen übergeht man dieselben mit einem weichen Pinsel mit trockenem Graphitpulver, und sie sind für den Niederschlag fertig. Wie bei jeder anderen Art von Formerei, muss auch hier umsichtig verfahren werden, besonders dürfen die Formen nicht mit steifen Pinseln eingraphitirt werden, wodurch Stumpfheiten entstehen können, da die Masse nicht so hart ist, wie Gutta-Percha, nimmt jedoch den trocken aufgetragenen Graphit sehr gut an. Die Formmasse ist wie folgt zusammengesetzt:

12	Gewichtstheile weisses Wachs,
4	" Asphalt,
4	" Stearin,
2	" Talg.

Diese Bestandtheile werden in folgender Ordnung zusammengeschnolzen: 1) Asphalt, indem derselbe unter obigen Stoffen am schwersten schmilzt. 2) Wachs, 3) Stearin und zuletzt Talg. Ist die ganze Masse gehörig im Flusse und sind die verschiedenen Bestandtheile durch fleissiges Umrühren gehörig mit einander verbunden, dann wird so viel feiner Kienruss beigemischt, bis die Masse eine schöne schwarze Farbe erhält. Zuletzt mengt man etwas Gyps, welcher fein gesiebt sein muss, bei, um der Masse mehr Körper zu geben. Auch verhindert die Beimischung des Gypses das Ankleben an das Original. Der Gyps muss jedoch mit der übrigen Masse tüchtig verrührt und verarbeitet werden; doch darf man auch nicht zu viel Gyps beimischen, weil dadurch die Masse zu trüg flüssig werden würde. Auch kann man von Gyps-Originalen Formen aus dieser Masse giessen. Man muss das zu formende Gyps-Modell in lauwarmes Wasser legen, bis dasselbe gänzlich durchgedrungen ist, was dadurch erkannt wird, dass sich keine Luft mehr aus dem Gyps entwickelt. Nimmt man nun das Gyps-Modell aus dem Wasser, so darf kein Wasser auf der Oberfläche stehen bleiben. Nun wird die flüssig gemachte Masse aufgegossen, jedoch darf sie auch hier nicht zu heiss sein und wird sich nach dem Erkalten leicht von dem Modelle losheben. Besonders ist dieses Verfahren bei kleinen Relief-Gegenständen zu empfehlen. Auch kann man noch einen anderen Weg einschlagen. Man tränkt das Gyps-Modell mit Leimwasser; doch auch hier darf auf der Oberfläche kein Leim stehen bleiben. Bei diesem Verfahren muss vor dem Gusse das Modell mit etwas Oel bestrichen werden. Hat man das Leimwasser mit einem weichen Pinsel aufgetragen, dann muss das

Modell wieder getrocknet werden. Auch kann man statt des Leimes eine Auflösung von Gummi arabicum oder Hausenblase anwenden. Wenn die Kupferniederschläge von diesen Formen aus vorstehender Masse abgenommen sind, kann man die Formen immer wieder gebrauchen; sollte aber durch das öftere Umschmelzen die Masse etwa zu spröde geworden sein, so kann man etwas gelbes Wachs und Talg beimischen. Für kleine Gegenstände, als: Münzen, Medaillen etc., kann man wol auch Wachs und Stearin ohne alle andere Beimischung gebrauchen. Sowie aber der Gegenstand die Grösse nur von mehreren Zollen Durchmesser hat, sind beide Stoffe aus dem Grunde unbrauchbar, weil sie sich beim Erkalten zu sehr zusammenziehen, schwinden, wodurch die Formen Risse bekommen. Alle empfohlenen Massen, hat Verf. geprüft, keine aber so bewährt gefunden, als oben angegebene, nach seiner Zusammensetzung: denn nicht allein, dass diese Masse, wenn selbige bei ihrer Bereitung richtig behandelt wurde, beim Formen leicht zu handhaben ist, sondern sie formt auch das Feinste auf das Allergenaueste.

Galvanoplastische Eisenniederschläge, die vor Jahren schon von R. Böttger, Jacquin und H. Meidinger¹⁾, ferner von H. Berthold²⁾ erhalten und zur Verstählung von gravirten und gestochenen Kupferplatten Verwendung fanden, sind neuerdings in grosser Schönheit von Eugen Klein in St. Petersburg, von Fouquieres in Paris und von Fr. Varrentrapp in Braunschweig dargestellt worden. Ueber die Produkte Klein's äussert sich H. Jacobi³⁾ in folgender Weise: „Dieselben bestehen in Platten, Medaillen und Medaillons, hauptsächlich aber in einer mit Lettern gesetzten und dann in Eisen stereotypirten Columnne, sowie in dem Cliché einer zur Vervielfältigung durch die Buchdruckerpresse bestimmten, sehr zarten Guillochirung. Dieses Verfahren der Reduktion des Eisens auf galvanischem Wege ist als ein sehr bedeutender Fortschritt in der Galvanoplastik anzusehen. Die Verwendbarkeit desselben in der Typographie und zur Darstellung von Rohproduktionen gestochener Kupferplatten in hartem Eisen steht bereits ausser Zweifel. Schon die Clichés in galvanisch niedergeschlagenem Kupfer hatten der Buchdruckerkunst höchst bedeutende Dienste geleistet; ohne sie wäre es unmöglich gewesen, die vielfachen, billigen, in Hunderttausenden von

1) Jahresbericht 1859 p. 116.

2) Jahresbericht 1861 p. 129.

3) H. Jacobi, *Bullet. de la société d'Encouragement* 1868 Mai p. 286; *Chemical News* 1868 No. 459 p. 132; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 480; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 415. (Einen eingehenden Bericht über denselben Gegenstand giebt ferner H. Jacobi in „*Exposition universelle de 1867*,“ Paris 1868 Tom VIII p. 122.)

Exemplaren abgezogenen illustrirten Schriften herzustellen, welche zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse so viel beigetragen haben; ohne die von der Galvanoplastik dargebotenen Hilfsmittel wäre auch die Einführung von Postmarken nicht möglich gewesen. Durch Einführung von eisernen Cliché's anstatt der kupfernen wird die Herausgabe illustrirter Druckwerke jeder Art noch weit mehr erleichtert werden und namentlich werden Werthpapiere mit der grössten Sorgfalt und Feinheit ausgeführt werden können, um sie vor Verfälschung möglichst zu schützen. Gerade auf diesem Felde wird die Eisengalvanoplastik die grössten Dienste leisten können, denn die auf galvanischem Weg aus Eisen hergestellten Cliché's sind fast unzerstörbar; sie halten eine fast unbegrenzte Anzahl von Abzügen aus und widerstehen in Folge ihrer grössern Härte weit besser als die kupfernen den Beschädigungen durch im Papier vorhandene Sandkörner, Knötchen etc. Man darf aber weiter auch hoffen, dass auch die schönen Künste, insoweit dieselben jetzt zur Ornamentirung und Verschönerung von Industrieprodukten beansprucht werden, durch die galvanischen Eisenniederschläge vermehrt werden, da letztere bei ihrer Dauerhaftigkeit und ihrer schönen Farbe der verschiedenartigsten Benutzungen fähig sind. Als die besten Eisenniederschläge, welche er bisher gesehen, bezeichnet Jacobi die von Feuquières (siehe unten); dieselben stehen aber den von Klein dargestellten weit nach; auch theilt Feuquières nichts Näheres über das von ihm angewendete Verfahren mit. Den Ausgangspunkt für die Versuche Klein's bildete das bekannte Verfahren zum galvanoplastischen Verstählen der gestochenen Kupferplatten, welches in einem mit einer sehr geringen Menge Glycerin versetzten Bad von Eisenchlorür-Chlorammonium vollkommen gelingt. Hierbei wird aber die Oberfläche der sehr dünnen und glänzenden Eisenschicht, sobald man derselben eine grössere Stärke zu geben versucht, rissig, und es blättert sich alsdann der Niederschlag von der Kathode in ausserordentlich spröden Schüppchen ab. Klein versuchte daher andere analoge Bäder. Dieselben bestanden entweder aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Ammoniak oder aus dem erstern Salz und Chlorammonium (Salmiak). Zunächst stellt er drei Bäder von einer der Formel $\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ ¹⁾ entsprechenden Zusammensetzung dar, welche nur hinsichtlich der bei ihrer Bereitung befolgten Methode sich von einander unterscheiden. Das erste derselben bestand aus einer concentrirten Lösung des krystallisirten Doppelsalzes, das zweite aus einem Gemisch der concentrirten Lösungen beider Salze im Verhältniss ihrer Aequivalente; das dritte Bad endlich, welches sich von den beiden anderen in vortheilhafter Weise auszeichnet, wurde auf

1) Des bekannten Mohr'schen Eisendoppelsalzes. D. Red.

die Weise bereitet, dass eine Lösung von Eisenvitriol durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Vermeidung jedes Säureüberschusses in Schwefelsäure gelöst wurde. Zur Bereitung der der zweiten Kategorie angehörenden Bäder wurden Lösungen von Chlorammonium und schwefelsaurem Eisenoxydul in äquivalenten Verhältnissen gemischt oder in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul so viel Chlorammonium gelöst, als dieselbe bei etwa 19° C. aufzunehmen vermochte. Alle diese Bäder waren sehr concentrirt und möglichst neutral. Als Anode wurden Eisenblechplatten benutzt, deren Oberfläche beinahe 8 Mal so gross war als die der Kupferkathode. Bei Anwendung eines Daniell'schen Elements zur Zersetzung hatten sich nach 24 Stunden auf sämtlichen Kathoden Niederschläge gebildet, welche voller Runzeln und Risse waren und bei dem leisesten Versuche, sie loszulösen, in Stückchen zerbrachen. — Da Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd bei fortgesetztem Gebrauch häufig besser werden, so hoffte Klein, dass Eisenlösungen in dieser Hinsicht ein analoges Verhalten zeigen würden und setzte daher die Versuche mehrere Tage lang fort, erhielt jedoch keine besseren Resultate. Als dann anstatt eines Daniell'schen Elements für jeden der fünf Zersetzungsapparate vier weit schwächere Meidinger'sche Elemente angewendet und dieselben als Reihe mit den fünf Zersetzungsapparaten verbunden wurden, ergab sich eine weit geringere Wasserstoffgasentwicklung an den Kathoden und ein besseres Resultat. Obgleich nämlich das Ansehen der Niederschläge noch viel zu wünschen übrig lies und namentlich die in den Salmiakbädern entstandenen Eisenabsätze in Folge ihrer bedeutenden Porosität beinahe einem Schwamm glichen, so zeigten doch die mittelst der drei anderen, schwefelsaures Ammoniak enthaltenden Bäder dargestellten Niederschläge keine Risse, sondern bildeten glänzende, spitz zulaufende Streifen, welche die Kupferkathode nicht vollständig bedeckten. Bei früheren Versuchen war die Entstehung derartiger Niederschläge beobachtet worden bei Anwendung von Bädern, welche zufällig überschüssige Säure enthielten. Bei genauer Untersuchung seiner Bäder fand Klein, dass dieselben eine entschiedener saure Reaktion zeigten als vorher; er schrieb dies dem Umstande zu, dass die Menge des an der Kathode niedergeschlagenen Eisens grösser war als die an der Anode aufgelöste. Es war demnach erforderlich, eine grössere Löslichkeit der Anode zu erzielen und da dieser Zweck durch eine noch weiter getriebene Vergrösserung ihrer Oberfläche nicht erreicht werden konnte, so kam er auf den Gedanken, eine Kupferplatte in das Bad zu bringen und dieselbe mit der Eisenanode zu verbinden. Mittelst dieses Verfahrens erhielt Verf. sehr überraschende Resultate; nicht allein wurden die Bäder der ersten Kategorie nach einigen Stunden wieder neutral, sondern auch die Niederschläge fielen viel gleichförmiger aus.

Die Farbe der letzteren war matt grau; sie adhärirten der Kathode vollkommen, ohne sich an irgend einer Stelle aufzublasen oder rissig zu werden. Während der ersten 24 Stunden blieb ihre Oberfläche ganz glatt, dann aber begann an mehreren Stellen die Bildung der kleinen charakteristischen Vertiefungen, welche gewissermassen den bei galvanischen Kupferniederschlägen oft auftretenden warzenförmigen Blasen entsprechen. Allerdings gehen diese Hohlräume nur selten durch die ganze Dicke des Niederschlages hindurch. Ihre Entstehung kann nur einer zu reichlichen Gasentwicklung an der Oberfläche der Kathode zugeschrieben werden. Wahrscheinlich hängen sich die Blasen an den betreffenden Stellen so fest an, dass sie dort die Entstehung des Niederschlages verhindern. Diese unangenehmen Erscheinungen treten am häufigsten auf, wenn die Stärke des Stromes zu gross wird; schwächt man die Stromstärke der Art, dass nur eine kaum wahrnehmbare Gasentwicklung stattfindet, so hört die Bildung dieser Vertiefungen auf. Die Bäder der zweiten Classe geben ebenfalls sehr gute Resultate, wenn man als Anode die Combination Kupfer-Eisen anwendet.

Die Bildung der ersten Schicht der Eisenniederschläge erfordert mehr oder weniger starke Ströme oder mehr oder minder concentrirte Bäder, je nachdem diese Niederschläge auf Kathoden aus Kupfer, aus Blei, aus Schriftmetall oder aus graphitisirter Guttapercha abgelagert werden sollen. In allen Fällen ist zur Bildung eines regelmässigen Eisenniederschlages eine vollkommen reine Oberfläche der Kathode erforderlich. Bei Anwendung von graphitisirter Guttapercha bildet sich der Niederschlag sehr langsam und erlangt bisweilen nicht die erforderliche Regelmässigkeit; es empfiehlt sich daher, solche Formen zunächst auf galvanischem Weg ganz schwach zu verkupfern, sie dann in fliessendem Wasser auszuspülen und sofort in das Eisenbad zu bringen. Diese dünne Kupferschicht lässt sich mittelst einer weichen Bürste und Tripel leicht entfernen. In dem Zustande, wie das galvanisch niedergeschlagene Eisen aus dem Bade kommt, ist es hart wie gehärteter Stahl und sehr spröde. Bei Dunkelrothtemperatur ausgeglüht, wird es viel weicher und bei Kirschrothtemperatur ausgeglüht wird es streckbar und lässt sich dann so leicht graviren wie weicher Stahl. Wenn die galvanischen Niederschläge sich unter günstigen Verhältnissen gebildet haben und gleichmässig und mit der nöthigen Vorsicht ausgeglüht worden sind, so entstehen weder Blasen, noch ziehen oder krümmen sie sich. Es findet dann auch kein Schwinden bei ihnen statt, sondern im Gegentheil eine wenn auch kaum merkliche Ausdehnung; bei der Darstellung vollkommen identischer Clichés ist es wichtig, dass ihre Dimensionen beim Ausglühen keine wesentliche Veränderung erleiden.

Ueber Feuquière's ¹⁾ endlich der galvanischen Eisenfällung, liegt ein Bericht von Bouilhet vor, weloher der *Société d'Encouragement* in Paris die Produkte des Genannten vorlegte, dieselben bestanden in cohärenten Eisen- und in Bleiplatten, die auf elektrischem Wege mit Zinn so dauerhaft überzogen sind, dass sie gewalzt und gehämmert werden können, ohne ein Zerreißen des Ueberzugs befürchten zu müssen. Leider hat das Interesse des Erfinders es diesem verwehrt, nähere Angaben über das Verfahren zu machen. Der galvanische Eisenniederschlag copirt die Matrizen mit ebensolcher Genauigkeit wie der Kupferniederschlag, auf der Rückseite aber zeigt er, je nach der Schnelligkeit des Entstehens, nicht wie das Kupfer eine körnige, warzige Oberfläche, sondern enthält kleinere oder grössere Höhlungen, die wahrscheinlich durch das Anhaften von Gasblasen entstanden sind. Da indessen einige der Muster fast völlig blasenfrei waren, so ergibt sich, dass die Porosität umgangen werden kann. Während das weiche Eisen das spec. Gewicht 7,7 hat, hatte das galvanoplastische Eisen das Gewicht von resp. 7,689, 7,587 und 7,474, und die leichtesten Proben waren auch die porösesten. Das galvanisch niedergeschlagene Eisen ist härter als das gewöhnliche, es lässt sich zwar kalt hämmern, bricht aber zuletzt. Heiss lässt es sich schmieden, bleibt auch nach dem Glühen hammerbar und lässt sich in dünne Blätter auswalzen. Mit Kohle geglüht, cämentirt es sich und wird schliesslich zu Gusseisen; der Cämentstahl lässt sich härten. Obgleich es sich in Säuren ohne Rückstand löst, bleibt es doch, einmal magnetisirt, längere Zeit in diesem Zustande. Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird es passiv. Der Anwendung der Eisengalvanoplastik steht ein ebenso grosses Feld offen, wie der des Kupfers, und die grössere Härte der Eisencliché's wird sie in Fällen besonders, wo es sich um Massenproduktion handelt, wie z. B. beim Briefmarkendruck, vorzüglich empfehlen. Aber auch die Stempel für Buchbinder, Blumenfabrikanten, Graveure etc. werden mit Vortheil auf diese Weise dargestellt werden können. — Das Plattiren von Bleiplatten mit Zinn auf galvanoplastischem Wege ist schon seit längerer Zeit bekannt, hat aber vor der Hand noch keinen technischen Werth, da dasselbe auf mechanischem Wege ebenso leicht erreicht werden kann.

Fr. Varrentrapp ²⁾ äussert sich über die galvanische Fällung von cohärentem Eisen wie folgt: Die Darstellung von beliebig dicken

1) *Bullet. de la société d'Encouragement* 1868 Mai p. 278; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 176; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 366.

2) Fr. Varrentrapp, *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 152; *Schweiz. polyt. Zeitschrift* 1868 p. 87; *Fürther Gewerbezeit.* 1868 p. 39; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 385; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 131; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 74.

Ablagerungen von Eisen aus seinen Lösungen in cohärenter Form mit Hülfe des galvanischen Stromes bietet kaum mehr Schwierigkeit als die des Kupfers, wenn man einige Vorrichtungsmaassregeln anwendet, die bis jetzt noch nicht deutlich veröffentlicht worden sind. Wenn man Eisenvitriol in Wasser löst und die mit dem Kupfercylinder eines einfachen Daniell'schen Elementes verbundene Eisenplatte, sowie die mit dem Zinkcylinder des Elementes leitend verbundene Metallplatte, auf welche man Eisen in cohärenter Form ablagern will, in die Eisenvitriollösung senkt, so wird man, wenn beide Platten ungefähr gleich gross sind, zwar einen dünnen Eisenüberzug erhalten, aber er wird nur sehr dünn bleiben und in der Regel eine starke Gasentwicklung alsbald eintreten. Senkt man dagegen mit der in die Eisenvitriollösung eingetauchten Eisenplatte eine damit leitend verbundene Rolle von Eisendraht ein, vergrössert man auf diese Weise die Eisenfläche im Verhältniss zu der Fläche, worauf der Eisenniederschlag erfolgen soll, so schreitet dieser Process tagelang ganz regelmässig fort. Der Eisenniederschlag hat eine starke Neigung, Warzen an den Kanten zu bilden, ist sehr spröde, so dass er sich selbst dünn wenig biegen lässt, so hart, dass er selbst mit einer guten englischen Feile sich nur schwieriger als ungehärteter Stahl feilt, wird aber durch Ausglühen weich und biegsam, so dass man ihn um einen Glasstab wickeln kann. Das Gefäss, worin die Eisenlösung enthalten ist, muss gross sein, damit man die beiden Platten wenigstens 4 bis 5 Zoll von einander entfernt aufhängen kann. Es ist zweckmässig, eine Glasscheibe, welche nicht dicht bis an die Wand des Gefässes reicht, vor der Eisenplatte aufzustellen, um zu verhindern, dass sich ablösende Theile gegen die abzuformende Matrize geführt werden. Es glückt am leichtesten auf Metallmatrizen genügende Eisenablagerungen zu erhalten; diese werden so scharf wie Kupferablagerungen und lösen sich leicht ab, wenn man die Matrize versilbert und durch Aussetzen in einer wenig Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre eben gelb anlaufen lässt. Ist das Schwefelsilber zu dick geworden, so löst sich leicht der Eisenniederschlag ab, indem er sich nach rückwärts krümmt, sobald er etwa papierdick geworden ist. Dasselbe findet ebenfalls statt, wenn man statt Metallmatrizen Abdrücke in Wachs oder Guttapercha anwendet, welche durch Graphit leitend gemacht wurden, wenn der Niederschlag nicht über die Ränder wachsen und dadurch festgehalten werden kann. Man hat ferner sehr darauf zu achten, dass kein Luftbläschen an der Matrize hängen bleibt, weil eine solche Stelle schwer mit Eisen überwächst, auch wenn die Blase später entfernt wird. Es gelingt leicht, sofort alle Luftbläschen zu vermeiden durch Uebergiessen der Matrize unmittelbar vor dem Einsenken mit Alkohol, der beim Eintauchen in die Eisenvitriollösung in die Höhe steigt und dadurch die vollständige Benetzung der Matrize

bedingt. Noch sicherer ist es, wenn man die Matrize mit Alkoholstaub besprengt unter Anwendung der bekannten Verstärkungsröhrchen. Doch ist dies nur nöthig bei sehr tiefen steilgeschnittenen Matrizen, wie von Buchdruckerlettern u. dergl. Wenn der Apparat in Wirksamkeit gesetzt werden soll, so ist zweckmässig, weil die Eisen-
vitriollösung selten ganz neutral erhalten wird, da die Krystalle saure Mutterlauge eingeschlossen zu enthalten pflegen, auch schon mehr oder minder Oxydation stattgefunden hat, erst eine unreine Kupferplatte einzusenken und den ersten Niederschlag, der bisweilen dunkelfarbig und nicht genügend cohärent wird, auf dieser stattfinden zu lassen. Nach etwa einer Stunde vertauscht man dann die Kupferplatte mit der zu copirenden Matrize. Wenn das Daniell'sche Element frisch angesetzt werden muss, ist anzurathen, der concentrirten Kupferlösung etwas Schwefelsäure zuzusetzen. Das Zink wird amalgamirt und mit Wasser umgeben, dem höchstens $\frac{1}{36}$ seines Gewichtes Schwefelsäure zugesetzt ist.

Wenn der Process nicht allzulangsam verlaufen soll, ist es nicht möglich zu verhindern, dass sich etwas Gasblasen an der Matrize zugleich mit dem Eisenniederschlag anhängen; dies ist namentlich anfangs schädlich und zu fürchten. Man nimmt daher nach fünf Minuten die Matrize heraus, spült sie mit einem kräftigen Wasserstrom ab und hängt sie sofort wieder ein. Dies wiederholt man einige Male und später nur alle Tage ein- oder zweimal. Ist das Gefäss tief, so dass man nicht zu fürchten braucht, den sich stets bildenden Absatz von basischem Eisenoxyd aufzurühren, wenn man von Zeit zu Zeit die Matrize durch einen kurzen kräftigen Stoss erschüttert und dadurch die anhängenden Gasbläschen zum Entweichen bringt, so genügt diese Manipulation. Es kommt auf die Concentration der Lösung wenig an. Man erhält gute Niederschläge, wenn man sie so concentrirt nimmt als möglich, aber auch bei Anwendung von viel Wasser. 4 Pfd. Eisen-
vitriol, 3 Pfd. Salmiak, 30 Pfd. Wasser ist eine praktisch bewährte Lösung für diesen Zweck. Aber auch ohne Zusatz von Salmiak gelingt der Versuch, es kann also nicht Stickstoffeisen sein, was sich absetzt, sondern nur reines Eisen, aber der Niederschlag des Eisens erfolgt schneller bei Anwendung von Salmiak. Das galvanisch regelrecht abgelagerte Eisen ist von sehr hellgrauer Farbe, schliesst sich genau den feinsten Schraffirungen der Matrize an, und zeigt, wenn dieselbe hochpolirt war, eine ebenso vollendete Politur wie diese. Will man dieses erreichen, so darf man die Matrize nicht versilbern, sondern nur mit sehr wenig Oel anwischen, muss dasselbe aber durch vieles Reiben fast vollständig wieder entfernen. Soll der Eisenniederschlag fest auf der Matrize haften, so muss sie natürlich ganz rein metallisch sein. So lange er sehr dünn ist, wie man ihn zu den sogenannt ver-

stählten Platten für den Kupferdruck benutzt, bleibt er auf der Rückseite blank, aber schon bevor er Papierdicke erreicht, wird er matt, schön hellgrau, fast weiss, seidenglänzend; dies nimmt mit der Dicke zu, so dass er bei einiger Dicke wie Seidensammet aussieht und glänzt. Dies Ansehen behält er, selbst wenn er zu mehreren Millimetern Dicke anwächst. Im Verlauf von 14 Tagen erhält man Niederschläge von mehr als 2 Millimeter Dicke mit Leichtigkeit. Das abgelagerte Eisen hält sich, rein abgewaschen und in der Wärme getrocknet, gut gegen Rost; in concentrirte Salzsäure geworfen, entwickeln sich erst nach langer Zeit wenig Bläschen. In der Kälte ist selbst nach 24 Stunden eine dünne Platte von viel überschüssiger Säure nicht durchfressen. Kalte verdünnte Salzsäure verhält sich ebenso. Beim Erhitzen tritt rasch Wasserstoffgasentwicklung ein, aber sie lässt sogleich nach, sobald man das Reagenzglas von der Lampe entfernt. Doch geht die Auflösung dann langsam fort, bis Alles ohne Rückstand gelöst ist. Dies Verhalten ist ziemlich gleich dem von Claviersaitendraht. Zu mancherlei Zwecken wird dies leichte Verfahren, Eisen galvanisch in beliebiger Dicke abzulagern, von Werth sein. Es wird zu versuchen sein, wie vollständig etwa der Magnetismus aus solchem Eisen verschwindet, wenn man es ausgeglüht und durch einen elektrischen Strom magnetisch gemacht hat und diesen unterbricht. Zu fürchten ist, dass die Falschmünzerei Nutzen aus diesem Verfahren ziehen lernt.

Balsamo¹⁾ beschreibt ein merkwürdiges Verfahren der Herstellung von gemusterter, vertiefter und erhabener Arbeit auf galvanoplastischem Wege (ohne Anwendung von Reservage und Schutzfirnis), das auf demselben Princip beruht, wie die Hervorbringung der Klangfiguren und Knotenlinien. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

Blei.

Mrázek²⁾ lieferte eine Analyse von Przibramer Hartbleisorten. Dieselben enthielten 12,46—24,72 Proc. Antimon. Bei gleichem Antimongehalt kann die Bruchbeschaffenheit variiren, so wie bei verschiedenem Antimongehalt gleiche Bruchbeschaffenheit zu beobachten ist. Seit 1866 wird nur Antimonblei mit 28—30 Proc. Antimon erzeugt.

1) Balsamo, Compt. rend. LXV p. 613; Bullet. de la société d'encouragement 1867 p. 674; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 250; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 48.

2) Mrázek, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 419.

C. Balling¹⁾ analysirte abnormes Hartblei von Przibram. Bei geringerem Eisenzuschlag auf Przibramer Hütte erfolgt ein Hartblei, welches aus dem flüssigen in einen breiartigen Zustand übergeht und neben 4,487 Proc. Antimon 3,481 Proc. Schwefel enthält. Solches Produkt hat einen gröberen Bruch und matten Glanz im Bruche, als gewöhnliches Hartblei.

Phlo²⁾ hat Zinnbleilegirungen angegeben, die weder von Essig noch von Salzwasser angegriffen werden. Dieselben bestehen aus

	I.	II.
Zinn . . .	1,00	1,00
Blei . . .	2,24	2,25

II ist härter, spröder und weniger streckbar als I, verschmiert aber die Feile. —

Zink.

F. W. Dähne³⁾ (in Swansea) liess sich einen belgischen Doppelzinkofen (Schüttofen)⁴⁾ patentiren. Dieser neue Ofen (Fig. 5) wird von oben geheizt, indem man die magere Grusskohle mittelst eines kaffeemühlenartigen Apparates *A* mahlend aufgiebt. *B* eine der Länge des Ofens nach liegende Klappe, welche in ihrer dermaligen Stellung den Ofen rechts verschliesst, während auch der linke Fuchs nach *h* hin verschlossen ist. Die feine Kohle fällt im linken Ofen zunächst auf die terrassenförmig angeordneten hohlen Träger *c*, wobei sie genugsam erhitzt wird, um beim Durchgange bei *d* in dem Ofen zu verbrennen. *a* Zugrohre, in deren unteren Seitenwänden, etwa in der Mitte, je 3 Luftlöcher *i* gebohrt sind. In diese Zugröhren wird ein zweites engeres Rohr *b* gelegt, welches den Zweck hat, die bei *a* eintretende Luft erst in den hintern Theil des Rohres zu führen, um ihre vollständigere Erhitzung zu ermöglichen, bevor dieselbe bei *i* in den Ofen tritt. Mittelst dieser Lufröhre kann man die Temperatur beliebig steigern. Zu den unten im linken Ofen abtretenden unverbrannten Gasen wird nochmals Luft zugeführt, d. h. wenn die Kohlen im linken Ofen herunterfallen, wird Luft im oberen Theil des linken und im unteren Theile des rechten Ofens zugeleitet. Die Klappe *B* wird, wie in Siemens' Wärmergeneratoren, jede Stunde umgestellt.

1) C. Balling, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1867 p. 419.

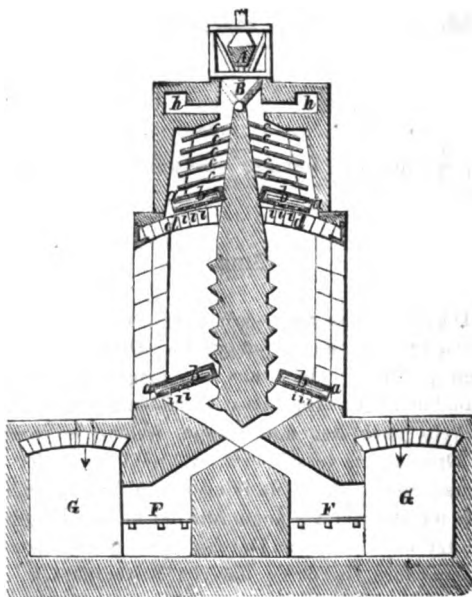
2) Phlo, Les Mondes XVII p. 479; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 429.

3) F. W. Dähne, Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 7 u. 66.

4) Jahresbericht 1865 p. 198; 1866 p. 84.

Die Feuerungen *F* dienen zum Anheizen des Ofens, werden verschlossen, sobald man zu schütten beginnt, und dienen dann als Aschenfalle, welche von Zeit zu Zeit entleert werden. *G* Canäle, in welche die Rückstände in unterstehende Wagen gelangen, *k* zum Schornstein

Fig. 5.



führende Fische. Man arbeitet in einem solchen Ofen gegen einen gewöhnlichen Belgischen mit $\frac{2}{5}$ des Gewichtes schlechterer Kohle (magerer Grusskohle). Ausserdem fällt der eigentliche Brigadier an jedem Ofen ganz fort, wodurch etwa 30 Proc. an Arbeitslöhnen gespart wird und ein gewöhnlicher Arbeiter genügt, um das Kohlenaufgeben für 6 Oefen zu besorgen. Die stete Last, die man also zeither gehabt, gute Arbeiter für den belgischen Ofen zu finden, ist somit beseitigt. Auch ist der Retorten- und Ofenverschleiss bedeutend geringer als früher.

Die Produktion an Zink ist (nach den deutschen, österreichischen, französischen und englischen Ausstellungsberichten) im Jahre 1867 etwa folgende gewesen :

Schlesien	780,000 Ctr.
Die rhein. Gesellschaften	225,000 "
Die Vieille Montagne	704,000 "
Die übrigen Gesellschaften Belgiens	190,000 "
Spanien	30,000 "
England	150,000 "
Frankreich	10,000 "
Oesterreich	40,000 "
Polen	30,000 "
Italien	1,600 "
	<hr/> 2,160,600 Ctr.

Platin.

Eine Flüssigkeit, welche sich besonders gut zum Verplatiniren von Kupfer, Messing und Neusilber *auf elektrolytischem Wege* eignet, der man zugleich eine ganz beliebige Concentration geben kann, um sie für längere Zeit benutzen zu können, erhält man, R. Böttger's¹⁾ Beobachtungen zufolge, wenn man zu einer Auflösung^a des Platinchlorid so lange gepulvertes kohlensaures Natron setzt, bis kein Aufbrausen (von entweichender Kohlensäure herrührend) mehr wahrzunehmen ist, dann eine kleine Quantität Stärkezucker darin auflöst und schliesslich so viel Kochsalz hinzufügt, bis beim Verplatiniren das sich ausscheidende metallische Platin nicht mehr schwärzlich erscheint, sondern rein weisse Farbe zu erkennen giebt. Handelt es sich darum, kleinere aus den oben genannten unedeln Metallen gefertigte Gegenstände in grosser Anzahl auf einmal, und zwar nur oberflächlich mit einer ganz dünnen Schicht Platin zu bekleiden, z. B. kupferne Nägel, messingene Nadeln u. dergl., so lässt sich dies schon durch eine einfache Contactwirkung zu Wege bringen. Es genügt nämlich dazu schon, dass man die zu verplatinirenden Gegenstände in ein *siebartig durchlöchertes Zinkgefäss* legt und dieses in die bis auf circa 60° C. erwärmte Platinsolution auf wenige Augenblicke eintaucht, die Gegenstände sodann abwäscht und schliesslich in Sägespänen trocknet.

Zum Ueberziehen von Metallen mit Platin liess sich E. Dodé²⁾ in Vailly (Frankreich) neuerdings in England ein Verfahren patentiren, das seinem früher³⁾ beschriebenen Verfahren zur Dar-

1) R. Böttger, Jahresbericht der phys. Gesellschaft in Frankfurt a/M. 1866/67 p. 65; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 115; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 252; Gewerbebl. für Hessen 1868 p. 1187; Polyt. Notizblatt 1868 p. 145; Journ. f. pract. Chemie CIII p. 311; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 303; Polyt. Centralbl. 1868 p. 773; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 275; Bullet. de la société chim. 1868 Août p. 166.

2) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 88.

3) Jahresbericht 1865 p. 429.

stellung von Platinspiegeln sehr ähnlich ist. Zur Herstellung eines dunkeln stahlgrauen Ueberzuges löst er Platin in Königswasser, dampft ab und nimmt in Wasser auf und setzt dann zu dieser Lösung tropfenweise so viel Lavendelöl zu, als nöthig. Diese Flüssigkeit wird dann mit Glätte und borsaurem Bleioxyd gemischt, die mit Lavendelöl angerieben sind. Auf 100 Th. Platin nimmt man 30 Th. Glätte und ebensoviel borsaures Bleioxyd, die in einem Mörser fein zerstossen werden. Mit diesem Gemisch wird das gut gereinigte Metall mittelst eines Pinsels etc. überzogen und dann in einem Muffelofen zur Rothgluth erhitzt. — Um einen hellstahlgrauen Ueberzug zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel 120 Th. Glätte mit 300 Th. weissen Sand, lässt die geschmolzene Masse in Wasser laufen, mahlt sie und mischt dann gut mit 100 Th. venetian. Terpentinöl und 30 Th. gewöhnlichem Terpentinöl. Die Masse wird mit gleichen Theilen der mit Lavendelöl versetzten Platinlösung gemischt und auf das zu überziehende Metall aufgetragen, das dann in einer Muffel erhitzt wird.

Das Journal „*Les Mondes*“¹⁾ empfiehlt eine Legirung von Platin und Stahl aus gleichen Theilen zusammengesetzt. Sie eigne sich besonders für einen Metallspiegel, nehme die schönste Politur an, werde niemals trüb und habe ein specifisches Gewicht von 9,862.

Uran.

Péligot²⁾ berichtet über das metallische Uran, welches auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 von Menier ausgestellt und in dessen Fabrik zu Saint-Denis von Achilles Valenciennes dargestellt worden war, indem er in einem Porcellantiegel ein Gemenge von 75 Grm. Uranchlorür, 150 Grm. Chlorkalium und 50 Grm. in kleine Stückchen zerschnittenes Natrium bei Rothglut aufeinander wirken liess. Das Uran erscheint in geschmolzener Gestalt und hat das hohe specifische Gewicht von 18,4.

Titan.

V. Merz³⁾ stellte metallisches Titan⁴⁾ auf folgende Weise dar: Es erhitzte 2 Gewichtstheile grobstengligen Natriums mit einem

1) Monit. scientif. 1868 p. 431.

2) Péligot, Compt. rend. LXVII p. 507; Monit. scientif. 1867 p. 866.

3) V. Merz, Journ. f. pract. Chemie CXCLIX p. 175; Chem. Centralbl. 1867 p. 69.

4) Jahresbericht 1866 p. 92.

Gemenge von 6 Th. Fluortitankalium und 3 Th. Kochsalz auf einem Sandbade im Glaskolben unter fortwährendem Durchströmen von Wasserstoff bis zur völligen Verflüchtigung des Natriums. Der Kolben wurde dann rasch verkorkt, bis zum Erkalten heftig geschüttelt, und so das Natrium durch die ganze Masse gleichmässig vertheilt. Darauf wurde die Mischung mit 10 Th. Zinkpulver innig gemengt, unter einer Decke von Kochsalz bis zum starken Sieden des Zinks geschmolzen, und dann langsam erkalten gelassen. Beim Zerschlagen des Tiegels fand sich ein Theil des Zinkes regulinisch geschmolzen, der andere aber in der schwarzen Schlacke vertheilt. Das Metall zeigte bei blättriger Struktur einen zinnweissen Bruch; es wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst, wobei theils lang prismatische, theils schuppige Kryställchen einer Legirung sich ausschieden, schliesslich aber Titan als schwarzes Pulver hinterblieb. Noch anhängende kleine Mengen Zink konnten durch heftiges Glühen im Wasserstoffstrome entfernt werden. Säuren lösen neben Zink in der Regel etwas Titan. Dieser Uebelstand lässt sich auch bei Anwendung von Essigsäure nicht vermeiden. Das aus dem Zinke abgeschiedene Titan unterscheidet sich nicht wesentlich von dem nach Wöhler's Angaben dargestellten Präparate. Seine Darstellung unter Anwendung von Zink erscheint aber insofern vortheilhaft, als von vornherein eine Beimengung der Titansäure oder von Stickstofftitan umgangen wird. Aus 50 Grm. Fluortitankalium wurden 5 Grm. Titan erhalten (ber. 10,3 Grm.). Beim Erhitzen von metallischem Titan im trocknen Salzsäurestrome erhielt der Verf. eigenthümlicher Weise kein Chlorür, sondern unter Erglühen der Masse direct das Chlorid. Hierin ist das Titan dem Bor analog, welches im Salzsäuregase nach Deville und Wöhler ebenfalls unmittelbar zu Chlorid verbrennt. Von warmer Salzsäure wird das Titan bekanntlich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung gelöst, ebenso von verdünnter warmer Schwefelsäure, auch verdünnte warme Salpetersäure wirkt lösend ein. Concentrirte heisse Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiren das Titan unter lebhaftem Ausstossen von Untersalpetersäure und schwefliger Säure. Am schnellsten wirkt aber Flusssäure (27 Proc.), indem sie unter Schäumen das Titan fast augenblicklich löst.

Antimon.

A. v. Lindheim ¹⁾ bringt in dem amtlichen österreichischen Bericht über die Pariser Ausstellung von 1867 Notizen über das

¹⁾ Bericht über die Weltausstellung in Paris, Wien 1868 Lieferung IX p. 115.

Antimon. Wir führen daraus nur die Analysen des Antimouregulus aus den Werken von Liptó Szt. Miklos an:

	Kletsinsky.	Hirzel.
Antimon	93,94	98,27
Kupfer	3,64	0,54
Eisen und Kobalt	1,06	0,63
Blei	0,73	—
Arsen und Verlust	0,67	—
Wismuth	—	0,36

Nach Petitgand¹⁾ ist die Antimonproduktion²⁾ folgende:

	Erze	950 Tonnen	Tonnen
Grossbritannien	Regulus	1010	1960
Frankreich			560
Oesterreich			800
Norddeutscher Bund			665
Italien			100
Spanien			85
			4170 Tonnen
			= 83,400 Centner.

Arsen.

Nach den Mittheilungen von Petitgand³⁾ in dem amtlichen Berichte der internationalen Jury über die Pariser Ausstellung wurden 1866 an Arsenerzen (minerai d'arsenic)⁴⁾ gewonnen:

in England	1116 Tonnen
„ Oesterreich	125 „
„ Preussen	1225 „
„ Sachsen	140 „
	2606 Tonnen = 52,120 Ctr.

Quecksilber.

G. H. Mann⁵⁾ sucht die Rückstände von der amerikanischen Amalgamation zu verwerthen. Bei diesem Verfahren erwachsen grosse Verluste dadurch, dass Quecksilberchlorür entsteht, welches nicht wiedergewonnen wird. Es ist berechnet worden, dass auf diese Weise in den letzten zweihundert Jahren auf den amerika-

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom V p. 681.

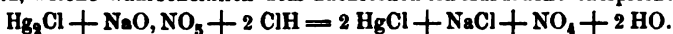
2) Jahresbericht 1865 p. 213.

3) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom V p. 685.

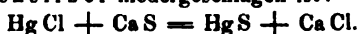
4) Jahresbericht 1865 p. 213.

5) G. H. Mann, Americ. Journ. of mines 1868 VI No. 2; Scientif. American 1868 July p. 20; Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 339; Dingl. Journ. CX C p. 251.

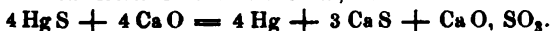
nischen Werken zweihundert Millionen Centner Quecksilber verloren gegangen sind. Im Nachstehenden soll ein billiges Verfahren zur Wiedergewinnung des in den Amalgamirückständen enthaltenen Quecksilbers angegeben werden. Zunächst werden die Rückstände sorgfältig ausgewaschen, bis alles Löeliche entfernt worden ist. Das Ungelöste wird in einem grossen Bottiche mit salpetersaurem Natron und einem geringen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure behandelt. Dadurch wird das in den Rückständen enthaltene, in Wasser fast ganz unlösliche Quecksilberchlorür (Calomel) in Quecksilberchlorid verwandelt, und zwar in Folge einer Reaction, welche wahrscheinlich dem nachstehenden Ausdrucke entspricht:



Das entstandene Quecksilberchlorid wird durch Zusatz einer genügenden Menge von heissem Wasser und Umrühren in Lösung gebracht und die erhaltene Flüssigkeit mittelst eines Hebers in einen anderen Bottich abgezogen. Zur Gewinnung von metallischem Quecksilber aus dieser Flüssigkeit kann man nun zwei verschiedene Methoden befolgen. Nach dem ersten Verfahren verdampft man die Flüssigkeit zur Trockne und reducirt den erhaltenen Rückstand mittelst Kalkhydrat; doch ist diese Methode sehr mangelhaft, indem ein Antheil des Chlorids verflüchtigt wird, bevor es sich reducirt hat, so dass das Ausbringen an Quecksilber sehr vermindert wird. Das zweite, bessere Verfahren ist das folgende; man versetzt die in den zweiten Bottich abgezogene Flüssigkeit mit einer Lösung von Schwefelcalcium, welches bei dem sogleich näher zu beschreibenden Reduktionsprocesse als Nebenprodukt entsteht, bis sämmtliches Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber niedergeschlagen ist:



Man lässt diesen Niederschlag sich absetzen, decantirt dann die über demselben stehende, klar gewordene Flüssigkeit, trocknet den Rückstand bei einer nicht über 150° C. zu erhöhenden Temperatur, mengt ihn dann innig mit gelöschtem Kalk und unterwirft dies Gemenge in eisernen Retorten der Destillation. Die Dämpfe des reducirten Quecksilbers werden in Vorlagen, in denen etwas Wasser enthalten ist, condensirt; in den Retorten bleibt ein Gemenge von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk zurück; denn



Dieser Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt und die dadurch erhaltene Lauge von Schwefelcalcium wird zur Fällung neuer Mengen von Schwefelquecksilber verwendet.

Petitgand ¹⁾ giebt in dem amtlichen Berichte der inter-

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 V p. 679.

nationalen Jury der Pariser Ausstellung von 1867 Mittheilungen über die Quecksilberproduktion, die offenbar falsch sind; nach denselben betrüge die Reduktion nur 14,346 metrische Centner, die sich in folgender Weise vertheilen:

Spanien	8350 metr. Centner,
Oesterreich	5400 " "
Pfalz	300 " "
Italien	{	Toscana	66	{	296 " "	1)
		Agordo in Venetien	230		" "	2)
										14,346 metr. Centner
										= 28,692 Zollcentner.

Nach den von mir in Paris gesammelten Notizen ³⁾ ist die Quecksilberproduktion folgende:

Spanien	22,000 Ctr.
Californien	36,000 "
Peru	3,200 "
Oesterreich, Zollverein, Frankreich	2,600 "
Italien	592 "
										64,392 Ctr.

Metallurgische Literatur.

- 1) Knut Styffe, Bericht über die neuesten Fortschritte im Eisenhüttenwesen, gesammelt auf der allgemeinen Industrieausstellung zu Paris 1867 und einer in demselben Jahre unternommenen Reise durch Frankreich und Preussen. Aus Jern-Kontorets Annalen für 1867 frei übersetzt und mit eigenen Bemerkungen vermehrt von P. Tunner. Mit 4 lithogr. Tafeln. Leipzig, Verlag von Arthur Felix. 1868.

Die Combination der Namen Knut Styffe und Tunner auf dem Titel der Schrift giebt Gewähr für deren gediegenen Inhalt. Während Ersterer als Schwede seinen Bericht hauptsächlich mit Bezugnahme auf das schwedische Eisenhüttenwesen und für seine Landsleute abgefasst hat, so sind in den Anmerkungen dazu von Letzterem besonders die österreichischen und deutschen Industrieverhältnisse ins Auge gefasst, wodurch die Schrift den ausgedehnten Leserkreis in ausgezeichnete Weise befriedigt. Dieselbe behandelt: Brennmaterialien, Eisenerze, Roheisen, Eisen und Stahl, Fabrikate von Roheisen, Stabeisen oder Stahl, und zwar: schmiedbare oder adoucirte Gusswaaren, Gusswaaren aus Stahl, Kriegsmaterial, Eisenbahnmateri-

- 1) Die Quecksilberproduktion in der Pfalz hat so gut wie aufgehört.
Die Red.

2) Mit dieser Angabe stimmt überein die in der *Italie économique*, Florence 1867 p. 201.

3) R. Wagner, Technolog. Studien in Paris im Jahre 1867; Leipzig 1868 p. 51.

Façonisen, gröbere und feinere Bleche und Bandeisen, Schmiedeeisenröhren, Eisen- und Stahldraht, verbleite, verzinn- und verzinkte Blechwaaren, verkupferte Eisenwaaren, wobei Oudry's Verfahren der Verkupferung erörtert wird, und interessante Schlussbetrachtungen über die Zukunft des Stahls.

- 2) C. Stölzel (Professor der chem. Technologie und Metallurgie am Polytechnikum in München). Die Metallurgie. Dritte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Stahl. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Friedrich Vieweg und Sohn. 1868. (Bildet den siebenten Band von P. Bolley's Handbuch der chemischen Technologie.)

Die vorliegende dritte Lieferung beschliesst den Artikel Stahl und bringt den Anfang von Kupfer, wobei allen Neuerungen Rechnung getragen ist. Von der Tendenz des hinsichtlich seines Inhaltes und seiner Ausstattung zu den besten metallurgischen Schriften der Neuzeit zu zählenden Werkes war bereits bei der Besprechung der beiden ersten Lieferungen (Jahresbericht 1863 p. 188; 1865 p. 217) die Rede.

- 3) C. Schinz, Documente, betreffend den Hohofen zur Darstellung von Roheisen. Mit eingedruckten Holzschnitten und 4 Kupfertafeln. Berlin von Ernst und Korn. (Gropius'sche Buchhandlung) 1868.

Die vorliegende Schrift berührt eine der Cultur noch sehr bedürftige Seite des Eisenhohofenbetriebes; sie strebt die Ergründung der Naturgesetze an, welche sowohl die Produktion, als auch die Verwendung von Wärme im Eisenhohofen bedingen und zwar auf Grund der von der Empirie bereits gefundenen Thatsachen und eigener Untersuchungen. Letztere beziehen sich hauptsächlich auf Verbrennungsprocess, Contactfläche und Einfluss der Temperatur; specifische, latente und Verbindungswärme der im Hohofen auftretenden Körper; Transmission der Wärme durch die Ofenwände an die umgebende Luft; den chemischen Process der Reduktion der Eisenoxyde durch die Hohofengase und endlich den Widerstand der auf die Form der Hohöfen influirenden Schmelzsäule. Die Aufstellung vieler neuer Gesichtspunkte in der schön ausgestatteten Schrift wird nicht verfehlen, das Interesse der Metallurgen und Techniker überhaupt auf das treffliche Werk zu lenken, welches eingehend besprochen ist in Dingler's Journ. Bd. 189 p. 514.

- 4) Revue de l'exposition de 1867, publié par la Revue universelle. 3. numero, Sidérurgie, revue de l'industrie du fer en 1867, par M. S. Jordan, Prof. de métallurgie à l'École centrale des Arts et Manufactures. Mit 36 Tafeln.

Enthält die Roheisenfabrikation Frankreichs nach 9 Gruppen geordnet, sowie einen Bericht von A. Burat über die Erzgänge und Gruben des Harzes. (Geschichtliches über den Bergbau, Geologisches, Betrachtung der Erzgänge nach der Borcherschen Gangkarte, Versuch einer Theorie der Gangbildung nach den aufgestellten Gangtücken und den Köhler'schen Gangbildern, Produktion und Arbeiterpersonal des Oberharzes, kurze Notiz über den Rammelsberg und Anerkennung der metallurgischen Kenntniss der Administration, welche aus so complicirt zusammengesetzten Erzen, wie die Rammelsberger sind, die nutzbaren Stoffe auszuziehen vermag.)

- 5) Ferd. Steinmann, *Compendium der Gasfeuerung in ihrer Anwendung auf die Hüttenchemie, mit besonderer Berücksichtigung des Regeneratorsystems. Für Fabrikanten, Ingenieure und Hüttenleute. Mit 9 lith. Tafeln und vielen Textfiguren.* Freiberg 1868. Engelhardt'sche Sortiments-Buchhandlung (M. Isensee).

Ein mehr praktisches, als theoretisches Lehrbuch, welches eigene Erfahrungen über die Gasfeuerung, mit fremden combinirt, in systematische Ordnung gebracht und durch gute Zeichnungen erläutert, mittheilt. Der allgemeine Theil handelt von der Geschichte, Theorie, Einrichtung und Behandlung der Regeneratoren und Generatoren, der specielle von der Anwendung der Gasfeuerung bei der Darstellung von Glas, Eisen, Stahl, Glauber-salz, Kalk, Porcellan, Zucker etc. Eine höchst empfehlenswerthe Schrift, welche namentlich dem Regeneratorsystem besondere Aufmerksamkeit widmet.

- 6) H. Bauerman, *Treatise on the Metallurgy of Iron*, London 1868, Virtue & Co.
 7) C. Balling, *Die Eisenindustrie Böhmens*, Prag 1868.
 8) *Rapports du Jury international*, Paris 1868.

Der *fünfte* Band der von Michel Chevalier redigirten amtlichen Berichtes über die Pariser Ausstellung im Jahre 1867 umfasst die gesammte Metallurgie und ist bearbeitet von Daubrée, Fuchs, Goldenberg, Frémy, Deville, Petitgand, Rivot, lauter Namen von bestem Klange.

- 9) *L'Italie économique en 1867 avec un aperçu des Industries italiennes à l'exposition universelle de Paris.* Florence 1867.

Zum ersten Male giebt das junge Königreich Italien eine Beschreibung der Industrieverhältnisse des Landes und namentlich auch der reichen metallurgischen Hilfsquellen. Der Abschnitt über Eisen (p. 186) verdient besonders hervorgehoben zu werden.

- 10) R. Wagner, *Technologische Studien zu Paris im Jahre 1867.* Auf Veranlassung des k. bayer. Staatsministeriums des Handels herausgegeben. Leipzig 1868. O. Wigand.

In diesen Studien giebt der Verf. (p. 37—58) eine gedrängte Uebersicht über die metallurgischen Produkte auf der Industrieausstellung zu Paris im Jahre 1867.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Schwefel, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff; Sodafabrikation, Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen; Chlor, Brom, Jod und Phosphor; Regeneration des Braunisteins etc. etc.)

Schwefel.

C. N. Ellis¹⁾ beschreibt die Lagerstätten von Schwefel in Sicilien und deren Ausbeutung. Die Beschreibung schliesst sich eng an die früheren Mittheilungen von C. Perazzi u. A.²⁾ über den nämlichen Gegenstand an.

F. Gärtner³⁾ (in Suez) berichtet über die Schwefelminen am Rothen Meere. Die Schwefelminen der „*Compagnie Soufrière*“ befinden sich an zwei Punkten, in Djemsah und Ranga. Ras Djemsah liegt in einer Entfernung von 160 Seemeilen von Suez an der afrikanischen Küste, gegenüber von Ras Mohammed, zwischen dem Leuchthurme Aschrafi und Djatal am Eingange des Golfes von Suez. Der kleine Dampfer der Compagnie legt die Fahrt von Suez nach Djemsah in 24 Fahrstunden zurück, braucht aber dazu 2 Tage, da er bei Tage Anker wirft und nur des Nachts fährt, wo der Wind schwächer und das Meer ruhiger ist. Der Zugang zu Djemsah ist für die Schiffe sehr schwierig, da dieselben sich durch einen sehr langen, engen, nur wenige Meter breiten Canal von 8 bis 9 Fuss Tiefe zwischen zahlreichen Klippen und Felsbänken hindurchwinden müssen. Das Landen ge-

1) C. N. Ellis, *Mechanic's Magazine*, 1868 Febr. p. 145; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 85.

2) Jahresbericht 1861 p. 147; 1865 p. 222; 1866 p. 105.

3) F. Gärtner, *Verhandl. u. Mittheil. des niederösterreich. Gewerbevereins* 1867 p. 560; *Polyt. Centralbl.* 1867 p. 1655.

schiebt in der Weise, dass man während der Fluth weit genug vorfährt, um bei der Ebbe trocken zu liegen, welche Zeit dann zum Aus- und Einschiffen benutzt wird. Djemsah ist eine völlig wüste, unbewohnte und wasserlose Gegend. In geringer Entfernung von der See erhebt sich inselartig aus der Sandfläche ein etwa 600 Fuss hoher, ziemlich umfangreicher Hügel, der ganz aus Schwefel besteht und durch seine gelbbraunliche Farbe lebhaft vom Sande absticht. Die Schwefelstufen, welche von aussen nur wenig verkleidet sind, werden wie in einem gewöhnlichen Steinbruche gesprengt und sind in hohem Grade gediegen, von wenigen weisslichen, gypsartigen Substanzen durchzogen. Eine Anzahl von Oefen ist dazu bestimmt, diese Schwefelstufen zu reinigen, und der so erhaltene Rohschwefel kommt zur Versendung. Die Oefen rühren aus den letzten Jahren her, in welchen Marquis de Bassano bereits die Ausbeutung dieses Schwefelfelsens betrieb. Gegenwärtig sind in Djemsah, ausser einem Ingenieur, neun europäische und 50 arabische Arbeiter beschäftigt. Sie wohnen in aus Stein gebauten Häusern, die an der Küste stehen, und werden von Suez aus mit Wasser und Lebensmitteln versehen. Die Zahl der arabischen Arbeiter soll später auf 110 vermehrt, und es soll ein Schienenweg angelegt werden, um den Schwefel schnell und in grossen Quantitäten vom Felsen in die Oefen und von da an das Ufer zu schaffen. Es wird bereits eifrig gearbeitet; doch gelangte bisher noch kein Schwefel zur Ausfuhr aus Djemsah. Man rechnet darauf, monatlich 250 bis 300 Tonnen (à 1000 Kilogr.) liefern zu können; doch wird nach einem bestehenden Contracte der ganze gewonnene Schwefel, die Tonne zu 90 Franken (etwa 2 Gulden s. W. pr. Zollcentner), ausschliesslich vom Vicekönig von Egypten angekauft. Ranga liegt 460 Seemeilen von Suez, gleichfalls an der afrikanischen Küste, unterhalb Kosseir, ungefähr im 25. Grad nördl. Br., in gleicher Breite mit dem Leuchthurme Daedalus Shoal. Der Schwefel von Ranga kommt ebenfalls in Felsen vor, ist aber heller von Farbe (schön citronengelb), feineren Gefüges und besserer Qualität, als jener von Djemsah. Er liegt weniger zu Tage als dieser und muss durch Stollenbau gewonnen werden. Der Zugang für Schiffe zu Ranga ist viel leichter als zu Djemsah, da das tiefe Fahrwasser, ohne durch viele Klippen gefährlich zu sein, bis nahe an die Küste reicht. Vor der Hand wird der Bau auf Schwefel blos in Djemsah betrieben.

Balard¹⁾ giebt in den Jury-Berichten der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 eine ausführliche Schilderung des Vorkommens des Schwefels und der Schwefelgewinnungsmethoden (Ausschmelzen in Haufen, in Kesseln in dem Apparate von Faugère,

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom VII p. 9—19.

in dem Apparate von Emil und Pierre Thomas, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff nach Deiss, Grösse der Schwefelproduktion, Gesteungskosten des Schwefels aus den Schwefelminen und aus den Pyriten). M. Chevalier¹⁾ macht hierzu Bemerkungen wirtschaftlicher Art. Die von der königl. italienischen Ausstellungs-Commission herausgegebene *l'Italie Economique*²⁾ bringt amtlich statistische Notizen über die Schwefelindustrie Italiens³⁾.

Auch Daubrée⁴⁾ verbreitet sich über den nämlichen Gegenstand. Nach ihm betrug die Gesamtproduktion von Schwefel in Italien:

1851	94,985 Tonnen,
1856	148,052 "
1861	156,645 "
1865	159,657 "
1866	184,163 "

Von letzterem Quantum bezogen 1866:

England . . .	66,166 Tonnen,
Frankreich . .	38,427 "
Andere Länder .	72,825 "
Sicilien . . .	6,745 "
	<hr/> 184,163 Tonnen.

Daubrée⁵⁾ schildert in dem Pariser Jury-Berichte von 1867 das Vorkommen der Pyrite (in Frankreich, Belgien, Preussen, Schweden und Norwegen, Spanien und Portugal).

Im Jahre 1867 betrug nach R. Wagner⁶⁾ die Schwefelproduktion in Europa gegen 7 Mill. Ctr., davon kamen auf

Italien	6,860,000 Ctr.
Spanien	80,000 "
Oesterreich	35,000 "
den Norddeutschen Bund	10,000 "
Belgien	8,000 "
Schweden, Portugal etc.	7,000 "
	<hr/> 7,000,000 Ctr.

A. Cossa⁷⁾ stellte Untersuchungen an über die Löslichkeit

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome I, Introduction par Mr. Michel Chevalier p. LXXXI.

2) L'Italie Économique en 1867, Florence 1867 p. 224.

3) Jahresbericht 1865 p. 218; 1866 p. 104.

4) Rapports du Jury international, Paris 1868 V p. 197.

5) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom V p. 188.

6) R. Wagner, Technolog. Studien in Paris 1867; Leipzig 1868 p. 66.

7) A. Cossa, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin. Berlin 1868 p. 138.

Wagner, Jahresber. XIV.

des Schwefels in verschiedenen Lösungsmitteln. Demzufolge lösen :

100	Theile Schwefelkohlenstoff bei	—	11° C.	16,54	Th. Schwefel,
100	"	"	0° C.	28,99	" "
100	"	"	+ 15° C.	41,65	" "
100	"	"	+ 22° C.	46,05	" "
100	"	"	+ 38° C.	94,57	" "
100	"	"	+ 48,5° C.	146,21	" "
100	"	"	+ 55° C.	181,84	" "
100	" Benzol	"	+ 26° C.	0,96	" "
100	" "	"	+ 71° C.	4,37	" "
100	" Toluol	"	+ 23° C.	1,47	" "
100	" Aether	"	+ 23,5° C.	0,97	" "
100	" Chloroform	"	+ 22° C.	1,20	" "
100	" Carbonsäure	"	+ 174° C.	16,35	" "
100	" Anilin	"	+ 130° C.	85,27	" "

J. Mactear¹⁾ bringt der Praxis entnommene Notizen über die Quellen des Schwefels für die Schwefelsäurefabrikation. Zunächst führt er an, dass die Menge der in Schottland jährlich fabricirten Schwefelsäure 500,000 Tonnen betrage und dass von diesem Quantum 320,000 Tonnen in der Sodafabrikation Verwendung fänden, während der Rest hauptsächlich in die Düngerfabriken wandere. Der im Jahre 1867 verbrauchte Schwefel beträgt 160,000 Tonnen, davon sind aber nur 10,000—20,000 Tonnen sicilianischer Schwefel, das Fehlende rührt von den Pyriten her, die in der Menge von 375,000 Tonnen geröstet wurden. Durch den enormen Verbrauch des Schwefels gegen die Traubenkrankheit ist der Preis des Schwefels seit 1851 bedeutend in die Höhe gegangen. Bis zum Jahre 1856 machte man in der chemischen Industrie Englands nur von den Pyriten von Cornwall und aus Irland Gebrauch, welche nur 35 Proc. Schwefel enthielten; von nun an wurden spanische Pyrite mit einem Schwefelgehalt von 45—50 Proc. eingeführt. Beim Verbrennen der Pyrite ergab sich durch die Erfahrung, dass von dem darin enthaltenen Schwefel

die irischen Pyrite 86 Proc.

" spanischen " 89 "

abgeben, was abgesehen von dem grösseren Schwefelgehalt, zu Gunsten des letzteren spricht. — Unter den Schattenseiten, die mit der Anwendung der Pyrite anstatt des sicilianischen Schwefels zur Schwefelsäurefabrikation verbunden sind, führt der Verf. folgende an :

a) Die Capacität der Bleikammersysteme muss bei Schwefelkies weit grösser sein als bei sicilianischem Schwefel (in der Regel ist das Verhältniss wie 45 : 30). Der Grund davon liegt darin, dass bei

1) J. Mactear, Chemic. News 1868 No. 440 p. 225.

Anwendung der Pyrite auch deren Eisen oxydirt und in Eisenoxyd verwandelt wird, wozu grössere Mengen von Luft erforderlich sind, deren Stickstoff durch die Kammern geht und entweicht;

b) Die Konstruktion der Kiesbrenner ist kostspieliger als die der Schwefelöfen; auch ist die Hitze weit grösser;

c) Die Anwendung der Pyrite erheischt mehr Natronsalpeter als sicilianischer Schwefel;

d) Die producirt Säure ist von geringerer Qualität;

e) Die Arbeitskosten sind bei dem Pyrit weit grösser als bei Schwefel; auch ist bei ersterem der Rückstand ein weit grösserer (er beträgt $\frac{3}{4}$ vom Gewichte der angewendeten rohen Erze).

1 Tonne Schwefel in Form von Pyrit kostet 4 Pfd. 10 Sh., während sicilianischer Schwefel 6—7 Pfd. kostet. Während die Theorie sagt, dass 100 Th. Schwefel 306,25 Th. Schwefelsäure geben, erhält man in der Praxis von 100 Th. sicilianischem Schwefel mit 1 Proc. Unreinigkeiten 302 Th. Schwefelsäure und von 100 Th. Schwefel in Form von Pyrit nur 275—285 Th. Säure.

Ueber die in England in der Schwefelsäurefabrikation verwendeten Pyrite macht der Verf. folgende Mittheilungen. Die spanischen Pyrite machen reichlich die Hälfte von allen Pyriten aus, die in der Schwefelsäurefabrikation Englands Anwendung finden. Die Lager finden sich in der Provinz Huelva, liegen jedoch auch zum Theil auf portugiesischem Boden. Bis vor wenigen Jahren kam der grösste Theil der Pyrite von den Werken Mr. Mason's, die unweit des Flusses Guadiana liegen¹⁾. Seit einiger Zeit kommen jedoch auch grosse Mengen von der *Tharsis Mining Company*, die von Glasgower Kapitalisten gegründet, zahlreiche Minen besitzt. Mason's Pyrit enthält gegen 50 Proc. Schwefel und 3—4 Proc. Kupfer, das Tharsis-Mineral 48—50 Proc. Schwefel und 4—5 Proc. Kupfer²⁾. In Norwegen finden sich häufig Pyritlager, die wichtigsten davon in der Umgegend von Drontheim. Die Minen von Ytteröen liefern jährlich gegen 6000—8000 Tonnen, die zum grossen Theil nach England gehen. Der norwegische Pyrit enthält im Durchschnitt 44 Proc. Schwefel und 1—2 Proc. Kupfer. Die schwedischen

1) Vergl. Schönichen's Beschreibung der spanischen Pyritlager im Jahresbericht 1863 p. 193.

2) Nach Daubrée (Rapports du Jury international; Paris 1868 Tome V p. 192) betrug die Ausfuhr von portugiesischem Pyrit aus Pom-morao (einem Hafenorte des Flusses Guadiana; James Mason führt gegenwärtig den Titel eines Barons von Pom-morao):

1860	36,892,109 Tonnen,
1863	115,383,170 "
1865	142,478,595 "
1866	167,028,402 "

Pyrite, die mit Kupfererzen in unerschöpflicher Menge vorkommen sollen, kommen nur in unerheblicher Menge nach England, desto wichtiger ist für die englische Industrie der belgische Pyrit, welcher aus den Provinzen Lüttich und Namür über Antwerpen eingeführt wird und neben Spuren von Thallium 40—50 Proc. Schwefel enthält. Eine Sorte davon, der sogenannte Alluvialpyrit, findet sich in koprolithenähnlichen Stücken (in Deutschland unter dem Namen Mergelnüsse bekannt) von mitunter mehr als einem Pfund Gewicht. Andere Sorten gleichen einer Schlacke und enthalten oft Blei und Antimon. Der irische Pyrit aus den Wicklow-Minen enthält 30—35 Proc. Schwefel, der aus dem Avocathale 44 Proc. Der Cornish-Pyrit aus Dorset, Devon und Cornwall kommt mit Blei- und Kupfererzen vor und enthält 25—30 Proc. Schwefel, 1—2 Proc. Kupfer und häufig Arsen. Die Pyrite Westphalen's¹⁾ und Italien's haben für England keine Bedeutung. Die bei der Aufbereitung der Steinkohle bleibenden Rückstände, die *Coal-Brasses* oder das *Scotch Gold* ist eine billige Schwefelquelle für Schwefelsäure der Düngerfabriken. Der Cleveland-Pyrit endlich, für den Geologen von hohem Interesse, wird in England nur in einer einzigen Schwefelsäurefabrik verwendet.

Die im vorigen Jahresberichte²⁾ bereits erwähnte, von P. Spence herrührende Methode der Verwerthung der schwefeligen Säure, die beim Rösten der Kupferkiese sich bildet, ist nun³⁾ in der technischen Journalliteratur Deutschlands ausführlich erschienen.

Fortmann⁴⁾ (in Braunschweig) studirte den Vorgang beim Rösten der Pyrite. Seit der Anwendung der „Kiese“ zur Fabrikation der Schwefelsäure hat man wiederholt die Beobachtung gemacht, dass in den Röstöfen sich in der Regel nicht ein durchsichtiges Gemenge von atmosphärischer Luft und schwefeliger Säure entwickelt, sondern dass sich von den glühenden Kiesen sichtbare weisse Nebel erheben. Namentlich ist diese Beobachtung mit grosser Bestimmtheit bei den Muffelöfen (in welchen man die Kiese in einem von aussen mit Brennstoff zur Rothgluth geheizten Raume röstet) und ganz besonders bei dem 15 Meter langen Muffelofen von Spence

1) Jahresbericht 1865 p. 221; 1867 p. 164.

2) Jahresbericht 1867 p. 164.

3) Dingl. Journ. CLXXXVI p. 409; Polyt. Centralbl. 1868 p. 118; Chem. Centralbl. 1868 p. 1017.

4) Fortmann, Mittheil. des Gewerbevereins für Braunschweig 1867; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 155; Chem. News 1868 No. 437 p. 185; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 65; Polyt. Centralbl. 1868 p. 391; Chem. Centralbl. 1868 p. 1016.

gemacht worden. Schwerlich treten die weissen Nebel nur in den Muffelöfen auf; ihre Entstehung ist in diesen Oefen lediglich der Beobachtung zugänglicher, dem unbefangenen Auge auffallender, als in anderen Oefen, z. B. den „kilns“. Die weissen Nebel sind wasserfreie Schwefelsäure, wie man weiss. Die Verdichtung von flüssiger Schwefelsäure in den Verbindungsrohren der Röstöfen mit den Schwefelsäurekammern, welche u. a. in den Okerhütten seit lange constatirt ist, hängt ohne Zweifel mit dem Auftreten der weissen Dämpfe zusammen. Die Thatsache, dass diese Dämpfe sich häufig, wahrscheinlich jeder Zeit, bilden, gab den Anlass, die Erscheinungen beim Rösten der Kiese einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Als Material diente ein möglichst reines Stück Schwefelkies in wohl ausgebildeten Krystallen mit wenig, aber ziemlich gleichförmig in der Masse vertheiltem Quarz. Auf die gewöhnliche Weise aufgeschlossen, gab dieser Kies 50,21 Proc. ¹⁾ Schwefel. Die reine Verbindung FeS_2 würde 53,3 Proc. verlangen. In allen Versuchen ist dieser Kies im Zustande des zartesten Pulvers angewendet worden. Man trug das Kiespulver in eine $\frac{3}{4}$ Zoll weite harte Glasröhre ein, die im Liebig'schen Verbrennungssofen (wie zur organischen Analyse) von aussen auf die Rothgluth gebracht wurde, während man durch einen Aspirator einen mässigen Luftstrom durch das Rohr saugte.

Bei langsamem, allmähligem Anfeuern kann man in der Röhre sehr wol den Punkt beobachten, wo der bis dahin mattrothglühende Kies unter plötzlichem Hellerwerden der Glühfarbe sich entzündet. In demselben Augenblicke, also mit den allerersten Antheilen schwefliger Säure, treten auch die weissen Dämpfe als starker Nebel auf, der während der ganzen Dauer der Röstung bis zu Ende ohne Unterbrechung fort dauert. Bei dem ersten Versuche hatte man zwischen Rostrohr und Aspirator eine Flasche mit Aetznatronlauge und ein Rohr mit trockenem Aetznatron eingeschaltet. Es zeigte sich aber sofort, dass die weissen Nebel durch beide Absorbentien hindurch bis in den Aspirator gingen; die Absorption derselben war also sehr unvollständig, obgleich alle schweflige Säure zurückgehalten wurde. Dass wasserfreie Schwefelsäure, wie hier, mit Luft oder anderen Gasen gemengt, sich nur äusserst schwer verdichten lässt, ist bekannt. Es konnte daher auch im vorliegenden Falle nicht befremden, dass die weissen Dämpfe unvollkommen zurückgehalten wurden; wol aber war die Menge des (lediglich als wasserfreie Schwefelsäure) unverdichtet gebliebenen Antheiles von dem aus dem Kies ausgetriebenen Schwefel auffallend, wie die quantitative Untersuchung ergab:

¹⁾ 1,572 Grm. Kies gaben 1,572 schwefelsauren Baryt, d. i. 50,21 Proc. Schwefel.

1) 1,500 Grm. zerriebener Kies wurden abgeröstet; das trockene Aetznatron in der Aetznatronlauge gelöst, die Lösung mit Chlor oxydirt und mit Chlorbarium ausgefällt, gaben 3,657 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 33,49 Proc. Schwefel.

Es wären sonach von den 50,21 Proc. Schwefel des Kiesel 50,21—33,49 = 16,72 Proc. als unverdichtete wasserfreie Schwefelsäure zu Verlust gegangen. Der abgeröstete Kies im Verbrennungsröhre zeigte jedoch, wo er unmittelbar auf dem Glase auflag, noch einen kleinen Rückhalt an Schwefel. Diesem Uebelstande liess sich dadurch begegnen, dass man während der Operation das Verbrennungsröhr von Zeit zu Zeit um seine Längsaxe und zwar so viel drehte, dass die Kiesschicht sich umkehrte. Auch leitete man den Gang so, dass die Verbrennung des Kiesel am vorderen Ende begann und in entgegengesetzter Richtung mit der durchziehenden Luft vorschritt. Auf diese Weise erhielt man stets völlig schwefelfreie Rückstände von schön rother Farbe.

Bei Gelegenheit obigen Versuches hatte man gefunden, dass das feste Aetznatron weit kräftiger absorhirt als die Aetznatronlauge. Man vertauschte daher das Natronröhr mit einem anderen von dreifacher Länge. Die Wiederholung des Versuches zur Bestimmung des Verhältnisses der gebildeten schwefligen Säure zur wasserfreien Schwefelsäure führte unter diesen Vorsichtsmaassregeln zu folgendem Ergebniss:

2) Gerösteter zerriebener Kies 1,366 Grm. Die Röstgase gingen wie vorher erst durch flüssiges, dann durch das Röhr mit festem Aetznatron. Das nach Beendigung der Röstung in einer Lösung vereinigte gesammte Aetznatron wurde neutralisirt, die Lösung in zwei gleiche Raumtheile getheilt, die eine Hälfte sofort, die andere nach der Oxydation mit Chlor mit Chlorbarium gefällt. Jene gab 2,485 Grm., diese 1,986 Grm. schwefelsauren Baryt. Darnach berechnet sich ¹⁾ auf 100 Gewichtsth. Kies:

Schwefel als schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure zugleich absorhirt	48,39
Schwefel als wasserfreie Schwefelsäure allein absorhirt	38,31
Schwefel als schweflige Säure absorhirt	10,08

Von den 50,21 Proc. Schwefel des Kiesel gingen durch unvollkommene Absorption der weissen Nebel verloren 50,21—48,39 = 1,82 Gewichtstheile.

Darnach wäre wider alles Erwarten die als wasserfreie Schwefelsäure auftretende Menge Schwefel nahe vier Mal so gross, als die in der Gestalt von schwefliger Säure auftretende. Ein wenig wahrschein-

1) Nach vollzogener Correktion für den Gehalt des Aetznatrons an Schwefelsäure (10 Grm. gaben 0,053 schwefelsauren Baryt).

ches Ergebniss, namentlich wenn man bedenkt, wie leicht die Schwerlöslichkeit des schwefligsauren Baryts bei unzureichender Verdünnung der Lösung oder unvollkommenem Auswaschen des Niederschlages zu Fehlern führen konnte.

Mehr Sicherheit als der bis dahin eingeschlagene Weg versprach die Bestimmung der schwefligen Säure mit Jodlösung in der Maassröhre. Insofern der abgeröstete Kies keinen Schwefel zurückhält und die schweflige Säure vollkommen absorbiert wird, musste dieser Weg einen festeren Anhaltspunkt bieten zur Bestimmung des Verhältnisses der beiden auftretenden Säuren. Die wasserfreie Schwefelsäure konnte natürlich leicht aus dem Unterschiede des Schwefelgehaltes in dem Kies und in der schwefligen Säure berechnet werden.

3) 1,549 Grm. zerriebener Kies wurden auf obige Art geröstet, alles Aetznatron in eine Lösung vereinigt und die Lösung auf 1000 Cubikcentim. verdünnt; 10 Cubikcentim. dieser Lösung, unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln behandelt, bedurften 1,75 Cubikcentim. Jodlösung (1 Cubikcentimeter = 0,0032 Grm. schweflige Säure). Es entwickelten sich mithin aus den 1,549 Grm. geröstetem Kies 18,07 Proc. Schwefel als schweflige Säure.

Also auch nach diesem Versuche ist die Menge der gebildeten wasserfreien Schwefelsäure weit überwiegend über die schweflige Säure, wenn auch das Verhältniss, in runder Zahl 5 : 3, sich etwas geändert hat. Diese vorläufigen Versuche, welche den Verf. beschäftigten, sind zu vervielfältigen und weiter auszudehnen, und scheinen einstweilen so viel zu erweisen, dass die Menge der beim Rösten gebildeten wasserfreien Schwefelsäure jedenfalls von Belang und weit grösser ist, als zu erwarten stand; sie ergeben ferner, dass der Betrag der wasserfreien Schwefelsäure Schwankungen unterworfen ist, die von gewissen, noch näher zu ermittelnden Bedingungen, wie Temperatur u. dergl., abhängen.

Man hat das Auftreten der wasserfreien Schwefelsäure beim Rösten der Kiese auf zweierlei Weise zu erklären gesucht: nämlich als Zersetzungsprodukt von schwefelsaurem Eisen und als Produkt der Einwirkung von Eisenoxyd auf das Gemenge von schwefliger Säure mit Luft, nach der bekannten Beobachtung von Wöhler. Dem Verf. scheint keine von beiden Auslegungen der Wirklichkeit zu entsprechen. Zunächst deswegen nicht, weil die weissen Nebel entschieden schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese auftreten, wo also weder schwefelsaures Eisen noch Eisenoxyd vorhanden sein kann. Endlich auch aus dem Grunde nicht, weil, nach weiteren Versuchen des Verf.'s, über welche später berichtet werden soll, auch beim Verbrennen von reinem Schwefel jene Nebel, d. h. erhebliche Mengen von wasserfreier

Schwefelsäure, gebildet werden. E. Kopp¹⁾ macht, indem er über vorstehende Arbeit referirt, deren Verfasser er beharrlich Tiemann nennt, darauf aufmerksam, dass feuchtes schwefligsaures Natron begierig Sauerstoff absorbiert und dadurch in Sulfat übergeht. Es wäre daher möglich, dass ein Theil des von Fortmann gefundenen schwefelsauren Natrons nicht das Produkt der Absorption von wasserfreier Schwefelsäure, sondern aus dem Natronsulfit entstanden wäre, das durch die Einwirkung eines längere Zeit fortgesetzten Luftstromes in Folge von Sauerstoffaufnahme in Sulfat übergegangen sei.

A. Scheurer-Kestner und Rosenstiehl²⁾ ermittelten die Zusammensetzung der Rückstände vom Rösten der Pyrite aus den Gruben der Herren Perret zu Saint-Bel bei Lyon. Der derbe Pyrit (a) und das Klein (b) haben folgende Zusammensetzung:

	(a)	(b)
Schwefel . . .	46,1	49,28
Eisen . . .	40,5	43,20
Quarz . . .	13,4	7,52
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,00

Diese Pyrite enthalten ferner Arsen (0,012 Proc.) und nicht selten bestimmbare Mengen von Selen. Es wurden zwei Röstrückstände untersucht, der eine (I) rührte von einer guten Röstung her, der andere (II) von einer bei zu hoher Temperatur stattgefundenen Röstung, in welchem Falle der Rückstand geschmolzen erscheint und viel Monosulfuret enthält, das auch durch längere Zeit fortgesetztes Rösten nicht entschwefelt wird. Die Zusammensetzung beider Rückstände war folgende:

I. Feuchtigkeit	1,0	
Schwefel	3,1	} 8,5 Eisenmonosulfuret.
An Schwefel gebundenes Eisen	5,4	
Sauerstoff	21,6	} 72,0 Eisenoxyd.
Eisen	50,4	
Quarz	18,5	
II. Schwefel	9,9	} 27,2 Eisenmonosulfuret.
Eisen	17,3	
Sauerstoff	21,4	} 62,3 Eisenoxyd.
Eisen	41,0	
Quarz	10,4	

Es ist wahrscheinlich, dass beim Rösten der Pyrite zuerst die Hälfte des Schwefels in Form von schwefliger Säure entweicht und die andere Hälfte mit dem Eisen zu Monosulfuret verbunden bleibt,

1) E. Kopp, *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 65.

2) A. Scheurer-Kestner u. Rosenstiehl, *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 44.

welche erst durch eine darauffolgende Oxydation entfernt wird. Aus diesem Grunde ist eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden, weil sonst die Masse schmelzbar wird. Beim Erhitzen der Pyrite in geschlossenen Gefäßen entweicht nahezu die Hälfte des Schwefels und es bleibt in der Retorte eine Verbindung zurück, welcher man eine complicirte Formel gegeben, die jedoch nahezu die Zusammensetzung des Eisenmonosulfuretes hat.

In den Röstrückständen von norwegischen Pyriten (aus den Drumburgh Chemical Works, Cumberland) fand T. L. Phipson¹⁾

Zinkoxyd	5,50
Kupferoxyd	2,86
Manganoxyd	1,60
Nickel- u. Kobaltoxyd	0,12
Kadmiumoxyd	0,01
Bleioxyd	1,67
Antimonoxyd	0,04
Eisenoxydul	1,17
Thonerde	3,25
Schwefel	2,60
Thallium und Indium	Spuren
Gangart	15,00
Eisenoxyd	65,99
Kalk	0,11
Magnesia	0,08
	<hr/>
	100,00

Die Berg- und hüttenm. Zeitung²⁾ berichtet über die Einführung der Gerstenhöfer'schen Röstöfen³⁾ in Wales. Zu seiner Methode der Darstellung von schwefliger Säure durch Erhitzen von Eisenvitriol mit Schwefelpulver⁴⁾ giebt Fr. Stolba⁵⁾ (in Prag) eine Erläuterung des dabei stattfindenden Vorganges. Er empfiehlt auf Grund zahlreicher Versuche auf 1 Th. Schwefel 4 Th. Eisenvitriol zu nehmen.

Lardani und de Susini⁶⁾ empfehlen einen neuen Apparat zur fabrikmässigen Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel oder Kiesen. Derselbe besteht aus einem Verbrennungs-Ofen, einem Waschapparate, einer Denitrificirkammer, einem

1) T. L. Phipson, Chemical News 1868 No. 450 p. 29.

2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 376.

3) Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108.

4) Jahresbericht 1867 p. 166.

5) Fr. Stolba, Journ. f. prakt. Chemie CIV p. 467—474.

6) Lardani und de Susini, Annal. du Génie civil, 1867 Dec. p. 806; Bullet. de la société chim. VIII p. 295; Chemic. News 1868 No. 441 p. 238; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 521; Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 340; Chem. Centralbl. 1868 p. 1019.

Reaktionsgefässe und einer Vorrichtung zur Regenerirung der Salpetersäure.

In den Verbrennungsöfen wird die Luft durch einen Ventilator getrieben, sowol um den Sauerstoff zu erneuern, als auch um die gebildete schweflige Säure zu entfernen, die in den gewöhnlichen Apparaten wegen ihrer grösseren Dichte die rasche Erneuerung der Luft verhindert. In dem Waschapparate wird die schweflige Säure von dem verflüchtigten Schwefel und von der arsenigen Säure befreit und gelangt durch ein mit kaltem Wasser umspültes Rohr, in welchem der Wasserdampf condensirt und das Gas abgekühlt wird, in den unteren Theil eines Cascaden- oder Traufapparats, worin ein Strom von schwacher Schwefelsäure circulirt, welche noch die aus dem folgenden Apparate herrührenden Stickstoffverbindungen enthält. Dann gelangt das Gas in den Reaktionsapparat, dessen unterer Raum mit Schwefelsäure angefüllt ist, auf welcher sich eine dicke Schicht Salpetersäure befindet. Der obere Theil, welcher von dem unteren mittels durchbrochener Platten von Steinzeug oder Blei getrennt ist, enthält mit Wasser getränkte Stücke Bimsstein. Die mit einem Strome gepresster Luft gemengte schweflige Säure tritt durch die Schwefelsäure in die Salpetersäure, die dabei entstandenen gasförmigen Produkte durchströmen die Bimssteinstücke und gelangen in den zum Regeneriren der Salpetersäure bestimmten Recipienten. Derselbe besteht aus einem, den Refrigeratoren der Gasfabriken ähnlichen Systeme von irdenen Röhren, die mit Bimsstein- und Coaksstücken angefüllt sind, welche fortwährend durch einen Wasserstrahl bewegt werden. Die schweflige Säure führt bei Gegenwart von überschüssiger Luft die verdünnte Salpetersäure in sauerstoffärmere Verbindungen über, die sich wieder zu Untersalpetersäure umwandeln, während die durch die Oxydation entstandene Schwefelsäure in dem Gefässe zu Boden sinkt und durch ein Rohr in den Traufapparat geleitet wird. Die Untersalpetersäure zieht durch den oberen Theil des Reaktionsapparats in den Regenerator ab, und geht hier unter dem Einflusse des Wassers und des Sauerstoffs der Luft in Salpetersäure über, die von Neuem auf das Schwefelsäurebad geleitet wird. Das erhaltene Produkt wird zuletzt concentrirt.

Nach den „Technologischen Studien“ R. Wagner's¹⁾ tritt in der Schwefelsäurefabrikation als bemerkenswerther Fortschritt die zunehmende Anwendung von Pyriten, Kupferkiesen, Zinkblende etc. zur Darstellung von metallurgischer Schwefelsäure auf, deren vortheilhafte Fabrikation als Hüttenprodukt nur durch Einfüh-

1) R. Wagner, Technolog. Studien in Paris 1867; Leipzig 1868 p. 66.

rung des M. Gerstenhöfer'schen Terrassen- oder Schüttofen's möglich geworden ist. Die Mansfeld'sche Gewerkschaft fabricirt auf den Hütten Kupferhammer und Eckardt bei Hettstädt und Mansfeld durch Rösten von Kupferstein im Gerstenhöfer'schen Ofen 6360 Centner Schwefelsäure, das Communion-Bergamt Goslar 50,000 Ctr. und die k. sächsische Generalschmelzadministration auf den verschiedenen erzgebirgischen Hütten 66,000 Centner. Die 120,000 Centner, welche jährlich die Rhenania bei Aachen erzeugt, sind ebenfalls theilweise aus Zinkblende gewonnen. Das Quantum der alljährlich producirten Schwefelsäure ist ungefähr folgendes:

England	3,100,000 Centner,
Frankreich	2,500,000 "
Zollverein	1,500,000 "
Belgien	416,000 "
Oesterreich	300,000 "
Nordamerika	100,000 "

Bei dieser Schätzung ist so weit als thunlich nicht nur die aus den Schwefelsäurefabriken in den Handel gelieferte, sondern auch die zur Fabrikation von Sulfat, zum Aufschliessen der Phosphate in den Düngerfabriken und zur Darstellung des Nitrobenzols dienende Schwefelsäure mit in Betracht gezogen worden. Die Zunahme der Schwefelsäureproduktion im Zollverein, die im Jahre 1855 gewiss keine 500,000 Centner gewesen sein mag, giebt den besten Gradmesser für den erfreulichen Aufschwung der chemischen Industrie Deutschlands.

G. Lunge¹⁾ macht Mittheilung über die Prüfung der Schwefelsäure (für Schwefelsäurefabriken). Für gewisse Zwecke muss dieselbe bekanntlich frei von Arsen sein, was sich im Grossbetriebe nur dadurch erreichen lässt, dass man sie nicht aus Schwefelkies, sondern aus Schwefel darstellt; man unterscheidet z. B. in England zwischen *pyrites acid* (Säure aus Kies) und *brimstone acid* (Säure aus Schwefel), welche letztere theurer ist. Eine Prüfung auf Arsen in der Fabrik ist nicht oft nöthig, weil man schon nach der Darstellungsweise weiss, woran man ist. Im Fabrikbetrieb selbst muss man sich häufig davon überzeugen, ob die Säure Stickstoffverbindungen enthält; am sichersten geschieht das durch Eingiessen von Eisenvitriollösung (unter der bekannten Vorsicht, dass sich die Flüssigkeiten nur allmählig mischen), wo dann der geringste Gehalt an den Säuren des Stickstoffes durch einen dunklen Ring verrathen wird. Indigsolution ist nicht zuverlässig, weil ihre Entfärbung ebenso gut durch schweflige Säure veranlasst werden kann; dagegen kann sie,

¹⁾ G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXVI p. 210; Bullet. de la société chim. 1868 Mars p. 260; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 463.

wenn einmal die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen sich erweisen lässt, leicht als Maass für dieselben dienen, indem man eine gemessene Menge der zu prüfenden Schwefelsäure mit Indigsolution von bekanntem Wirkungswerthe aus einer Bürette bis zur Bläuung versetzt. Wichtiger ist die Ermittlung der Menge der fabricirten Schwefelsäure, welche zwar eigentlich keine analytische Arbeit ist, aber doch häufig dem Chemiker zufällt, da sie Berechnungen erfordert, welche ein Arbeiter nicht übernehmen kann. Man pflegt, um sich vom Gange der Fabrikation zu überzeugen, in bestimmten Zwischenräumen, z. B. jede Woche, in manchen Fabriken selbst täglich, den Flüssigkeitsstand in jeder Kammer und die Stärke der Säure in derselben zu ermitteln und darnach die vorhandene Menge der Säure zu berechnen, gewöhnlich zurückgeführt auf eine Säure von bestimmter Stärke. Als solche Normalsäure ¹⁾ empfiehlt sich Säure von 66° Baumé; in Fabriken jedoch, welche keine solche darstellen, sondern z. B. sämmtliche Säure zur Sulfatfabrikation verbrauchen, nimmt man noch besser eine Säure von 60° Baumé als Grundlage an. Wenn man die Länge und Breite der Kammer kennt, so ermittelt man zuerst das Volumen der Säure in Kubikfuss, Liter, Quart u. dgl., am besten natürlich in Litern, multiplicirt mit dem spec. Gewichte, wodurch man das wahre Gewicht der Säure erfährt, und berechnet schliesslich, wie viel Normalsäure (sei es 66grädige oder 60grädige) sie entspricht. Solche Berechnungen sind aber sehr langwierig, und es ist entschieden zu empfehlen, sie sich durch Tabellen zu erleichtern. Zunächst fertige man sich eine Tabelle an, welche für jede Kammer angiebt, wie viel Liter sie auf $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 Zoll etc. enthält.

Der Consequenz wegen mag man auch hier Metermaass anwenden, doch kommt es darauf gar nicht an. Dann consultire man eine Tabelle, welche zeigt, mit welcher Zahl man die gefundene Anzahl von Litern multipliciren muss, um das Aequivalent an Normalsäure zu ermitteln. Dafür reicht eine einzige Verhältnisszahl für jedes einzelne specifische Gewicht hin. Meist wendet man jedoch Baumé'sche Aräometer an; man kann dann ebensogut eine Tabelle aufstellen, welche für jeden Grad Baumé sofort die Zahl zeigt, mit der man das Volumen Säure in Litern multipliciren muss, um es auf sein äquivalentes Gewicht Normalsäure in Kilogrammen zu reduciren. Dabei erfährt man allerdings nicht, welches absolute Gewicht verdünnterer Säure man wirklich hat, sondern nur, welches Gewicht Normalsäure man daraus erhalten würde, aber in der Regel ist diess das einzig Nothwendige. Verf. hat eine solche Tabelle berechnet, welche er folgen

1) Nicht zu verwechseln mit der für volumetrische Analysen gebräuchlichen Säure.

lässt und deren Gebrauch wol ohne Weiteres verständlich sein wird, er giebt sie im Folgenden wieder. Sie enthält die Verhältnisszahlen sowol für Normalsäure von 60° als von 66° Baumé. Erstere ist dabei zu 78 Proc., und letztere zu 92 Proc. an reinem Schwefelsäurehydrat angenommen.

Grad Baumé.	Factor für 60° Säure.	Factor für 66° Säure.	Grad Baumé.	Factor für 60° Säure.	Factor für 66° Säure.	Grad Baumé.	Factor für 60° Säure.	Factor für 66° Säure.
20	0,330	0,280	35	0,706	0,596	50	1,233	1,041
21	0,352	0,287	36	0,734	0,619	51	1,280	1,070
22	0,378	0,316	37	0,770	0,649	52	1,319	1,113
23	0,396	0,335	38	0,798	0,674	53	1,363	1,151
24	0,418	0,353	39	0,829	0,700	54	1,410	1,188
25	0,442	0,374	40	0,863	0,723	55	1,460	1,232
26	0,463	0,391	41	0,897	0,758	56	1,509	1,275
27	0,488	0,414	42	0,929	0,784	57	1,563	1,321
28	0,512	0,433	43	0,970	0,818	58	1,616	1,365
29	0,538	0,453	44	1,001	0,845	59	1,670	1,400
30	0,563	0,477	45	1,034	0,885	60	1,714	1,452
31	0,589	0,498	46	1,075	0,907	61	1,782	1,502
32	0,622	0,525	47	1,114	0,940	62	1,853	2,566
33	0,648	0,545	48	1,172	0,973	63	1,922	1,622
34	0,677	0,572	49	1,196	1,010	64	2,000	1,701
						65	2,100	1,773

Findet man z. B. 24350 Liter Säure von 49° Baumé, so entspricht nach obiger Tabelle $24350 \times 1,196 = 29123$ Kilogr. oder 582,46 Zollicentner Säure von 60° Baumé.

Von grossem Nutzen ist es auch, wenn man in den Schwefelsäurekammern folgende Einrichtung anbringt. Man lässt eine flache Bleischale (noch besser ist Glas) von bestimmter Oberfläche anfertigen, z. B. genau 1 Quadratfuss, und stellt diese in der Kammer nahe an einer Wand, aber nicht unmittelbar dieselbe berührend, so hoch auf, dass sie immer über dem Säurespiegel bleibt. Man kann z. B. drei oder vier Stücke Bleiröhren als Füsse anlöthen lassen. Aus dieser Schale führt ein schwanenhalsförmiges Bleirohr durch die Kammerwand, gasdicht eingelöthet, hindurch, und biegt sich aussen ein wenig nach abwärts. Alle Säure nun, welche sich gerade über dieser Stelle condensirt und in die Schale hineinfällt (hineinregnet), fliesst nach aussen ab, während die schwanenhalsförmige Biegung das Gas zurück hält. Da man das Verhältniss zwischen der Oberfläche der Schale und derjenigen der Kammer kennt, so kann man aus dem Volumen der abfliessenden Säure berechnen, wie viel in der ganzen Kammer

gemacht worden ist, seitdem man das untergestellte Gefäss zuletzt geleert hatte, und zugleich erfährt man die Stärke dieser Säure. Nach beiden Angaben hat man dann die Dampfzufuhr zu reguliren. Völlig genau zeigen natürlich solche Regenmesser nicht an, wie viel Säure in der ganzen Kammer entstanden ist, weil die Condensation an verschiedenen Stellen nicht absolut gleich ist; aber ihre Angaben sind ungemein werthvoll, weil sie das Verhältniss von Tag zu Tag, oder wie oft man will, angeben. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man auch hier durch Tabellen viel Rechnen ersparen sollte; noch einfacher ist es, die Säure aus den Regenmessern gleich in Maassgefässe (z. B. von Blei) ausfliessen zu lassen, welche die Zahl von Litern in der Kammer unmittelbar zeigen. In den von Warington¹⁾ gegebenen Notizen über den Nachweis der gasförmigen Verunreinigungen der Schwefelsäure, nämlich der schwefligen Säure, der Oxyde des Stickstoffs etc. ist nur Bekanntes enthalten.

Regeneration des Schwefels²⁾.

Die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen nimmt immer mehr und mehr überhand, obgleich das Problem *allen* Schwefel wieder zu erhalten, bei weitem noch nicht gelöst ist³⁾. Unter den Arbeiten über die Schwefelregeneration, welche die technische Literatur des Jahres 1868 gebracht, sind ausser einer Originalabhandlung von Max Schaffner (siehe unten), die erweiterten Mittheilungen von L. Mond⁴⁾, die Arbeiten von Scheurer-Kestner, Kunheim, Rosenstiehl und E. Kopp hervorzuheben, über welche im Nachstehenden referirt werden wird⁵⁾.

Wie allgemein bekannt, liefert das Leblanc'sche Sodaverfahren trotz der unzähligen Versuche⁶⁾, dasselbe durch andere Methoden und Prozesse zu ersetzen, noch immer beinahe ausschliesslich die ungeheuren Mengen von Natron und kohlensaurem Natron, welche gegenwärtig verbraucht werden, und dasselbe hat, seitdem es vor ungefähr 80 Jahren von seinem berühmten Erfinder eingeführt worden, eine wesentliche Abänderung kaum erlitten. Diesen Vorrang vor allen

1) R. Warington, Chemic. News 1868 No. 428 p. 75; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 488.

2) Jahresbericht 1855 p. 60; 1856 p. 70; 1859 p. 158; 1860 p. 182; 1861 p. 172; 1862 p. 256; 1863 p. 246; 1865 p. 240; 1867 p. 158.

3) R. Wagner, Technol. Studien, Leipzig 1868 p. 65.

4) Jahresbericht 1867 p. 159.

5) Auch Balard schildert in den *Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VII* p. 59—74 die neueren Schwefelregenerationsverfahren.

6) R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866.

anderen bekannt gewordenen Processen verdankt Leblanc's Methode unzweifelhaft grossentheils der Erzeugung der erwähnten Rückstände, insofern diese eben die werthvolle Eigenschaft besitzen, sich von dem in der Rohsoda enthaltenen Alkali durch das Auslaugen leicht und vollständig trennen zu lassen. Gleichwohl sind diese Rückstände stets als die grösste Schattenseite dieses so wichtigen Zweiges der chemischen Industrie betrachtet worden. Jede Tonne Alkali giebt nicht weniger als $1\frac{1}{2}$ Tonnen trockenen Rückstand, und die auf diese Weise erzeugten enormen Massen werden gewöhnlich in der Nähe der Fabriken aufgehäuft, wo sie oft ganze Berge von beträchtlicher Höhe bilden. Diese Rückstände entwickeln, zumal bei heissem Wetter, bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff, diesem so höchst schädlichen und unangenehmen Gase, welches die Bewohner der Nachbarschaft in der nachtheiligsten Weise belästigt; überdies werden aus ihnen durch den Regen und durch die mit den Halden in Berührung kommenden Tagewässer grosse Quantitäten einer mehr oder weniger intensiv gelb gefärbten, Calciumsulfuret und Calciumpolysulfuret enthaltenden Flüssigkeit ausgelaugt, welche das Wasser aller Brunnen und Wasserläufe, zu denen sie Zutritt hat, vergiftet. Diese sehr bedeutenden Uebelstände werden durch den Gehalt der Rückstände an Schwefel bedingt, welcher nicht weniger als 80 Proc. der gesammten, bei der Sodafabrikation verwendeten Schwefelmenge beträgt und offenbar einen sehr grossen Verlust repräsentirt. Alle Versuche und Anstrengungen, diesen Schwefel auf einfache und billige Weise wieder zu gewinnen, und damit die Schädlichkeit, ja Gefährlichkeit dieser Rückstände für das Allgemeinwohl zu beseitigen, sind bis vor Kurzem gescheitert, obgleich sehr viele ausgezeichnete Chemiker und intelligente Techniker diesem wichtigen Gegenstande seit 30 bis 40 Jahren viel Zeit und Geld geopfert haben. Unter diesen Männern nimmt William Gossage¹⁾, dessen Arbeiten man so manche wichtige Verbesserung in der Sodafabrikation verdankt, einen der ersten Plätze ein. Sehr zahlreiche Methoden zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen sind beschrieben und patentirt worden; jedoch war es bis auf die neueste Zeit durch keine derselben gelungen, die hauptsächlichste praktische Schwierigkeit der Frage — die Behandlung so bedeutender Rückstandsmengen ohne zu grossen Aufwand von Arbeit und Geld — zu überwinden.

Erst seit wenigen Jahren wurde zum ersten Mal Schwefel aus Sodarückständen in regelmässigem Betriebe gewonnen, und zwar nach einem von Guckelberger u. L. Mond herrührenden Verfahren. Dieser neue Industriezweig machte seitdem so rasche Fortschritte, dass zur Pariser

1) W. Gossage, A History of the Soda Manufacture, Liverpool 1853.

Ausstellung 1867 nicht weniger als sieben Fabriken Proben von solchem aus Alkalirückständen dargestellten Schwefel eingesendet haben, welcher nach drei verschiedenen, in England patentirten Methoden regenerirt worden ist, nach der von L. Mond, patentirt am 8. Sept. 1863, der von Schaffner, patentirt am 23. Sept. 1865, und der von P. W. Hofmann, patentirt am 9. April 1866. Alle diese Methoden¹⁾ beruhen auf demselben Principe, nämlich auf der Umwandlung der in den Rückständen enthaltenen unlöslichen Calciumsulfurete in lösliche Verbindungen vermittelst einer Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff, Auslaugen der oxydirten Masse und Fällung des in die Laugen übergegangenen Schwefels durch eine starke Säure, wozu in der Praxis selbstverständlich Salzsäure verwendet wird.

Dieses Princip wurde bereits von W. H. Leighton in der Specification des Patentes näher erörtert, welches ihm im October 1863 auf ein verbessertes Verfahren zur Umwandlung des schwefelsauren Natrons in kohlensaures Natron ertheilt wurde, indem er in derselben vorschlägt, die Rückstände an der Luft liegen zu lassen, bis sie sich erhitzen und zu rauchen oder zu dampfen beginnen, sie dann auszulaugen und den Schwefel aus der Lauge durch Salzsäure niederzuschlagen. Es ist indessen nicht wahrscheinlich, dass er sein Verfahren jemals zur praktischen Ausführung gebracht hat, da sich eine weitere Notiz über dasselbe, mit Ausnahme des Patentregisters, nirgends findet. Im Jahre 1852 nahm W. S. Losh ein Patent auf eine Methode zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron durch Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die in Haufen lagernden Sodarückstände, Auslaugen der letzteren, Versetzen der Lauge mit kohlensaurem Natron und Krystallisirenlassen der Flüssigkeit. Dieses Verfahren wurde später auf den Walker Alkaliwerken bei Newcastle mit günstigem Erfolge angewendet; denn diese Fabrik producirte wöchentlich ungefähr 6 Tonnen unterschwefligsaures Natron. Als der Verf. sich im Sommer 1860 mit Untersuchungen der verschiedenen, von Gossage u. A. zur Wiedergewinnung des Schwefels empfohlenen Methoden beschäftigte, zog das Patent von Losh seine besondere Aufmerksamkeit auf sich, und er unternahm sofort eine Reihe von Versuchen, um zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen eine solche Quantität unterschwefligsauren Kalks durch Oxydation der Sodarückstände erzeugt werden könne, dass die Extraktion des Schwefels aus diesem Kalksalze und seine Wiedergewinnung mittels Salzsäure

1) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 158 u. 160; ferner Kunheim's Bericht über die chemischen Produkte in Paris 1867 im Ausstellungsberichte des norddeutschen Bundes; Berlin 1868 p. 325.

räthlich und im Grossen ausführbar erscheint. Er fand sehr bald, dass die Bildung löslicher Schwefelverbindungen in den Rückständen nur bis zu einem gewissen Maximalquantum stattfindet, indem durch Auslaugen nur ungefähr 5 Proc. Schwefel von dem trockenen Rückstande extrahirt werden können, und dass dieses Quantum bei längerer Einwirkung der Luft abnimmt. Wenn jedoch diese löslichen Verbindungen ausgelaugt und die Rückstände zum zweiten Male oxydirt wurden, so liess sich eine gleiche Schwefelmenge gewinnen, und diese Behandlung konnte selbst zum dritten Male mit Vortheil wiederholt werden.

Die von L. Mond ¹⁾, dessen Regenerationsverfahren ²⁾ nun ausführlich beschrieben sei, zu diesen Versuchen benutzten Rückstände zeigten sich indessen nach dem Auslaugen, welches nach einem besonderen, später aufgegebenen Verfahren ausgeführt wurde, so dicht, dass alle Bemühungen, sie in Haufen gelagert oder mittels Hindurchpressen von Luft zu oxydiren, vergeblich waren, so dass der Verf. sich genöthigt sah, dieselben in dünnen Schichten auf schräg stehenden Bühnen der Einwirkung der Atmosphäre auszusetzen. Dieses Verfahren wurde in Frankreich im Dec. 1861, in England im August 1862 patentirt, und nach demselben wurden in einer deutschen Sodafabrik bis zu 12 Proc. Schwefel im Grossen gewonnen. Als der Verf. im Herbste 1863 nach England kam, fand er indessen sehr bald, dass hier das in Rede stehende Verfahren bei der ungeheuren Menge der zu behandelnden Rückstände, sowie bei den hohen Arbeitslöhnen ganz unausführbar sei, und dass die Beschaffenheit der Rückstände, welche man durch die in den dortigen Fabriken allgemein übliche vortreffliche Auslaugemethode der Rohsoda erhält, ein weit einfacheres Verfahren gestattet. Der Verf. versuchte diese Rückstände durch Hindurchpressen von Luft zu oxydiren, und dies gelang ihm so gut, dass die zur Oxydation und zum Auslaugen erforderliche Zeit, wozu früher 6 bis 8 Wochen nöthig gewesen waren, sich sehr bald auf 60 bis 80 Stunden reduciren liess, überdies eine Handarbeit fast ganz unnöthig wurde, indem die Operationen in derselben Kufe vorgenommen werden, in welcher der Rückstand erzeugt wird, ohne dass diese Kufe irgendwie transportirt zu werden braucht.

Diese Verhältnisse führten zu dem neuen Verfahren, welches dem Verf. am 8. Sept. 1863 patentirt ward, seit welcher Zeit

1) L. Mond, Chemic. News 1867 No. 436 p. 176; 1868 No. 461 p. 156; Chem. Centralbl. 1868 p. 1604; Polyt. Centralbl. 1867 p. 1475.

2) Wie uns Herr Ludwig Mond (dat. Widnes in Lancashire, 19. März 1869) mittheilt, ist sein vortreffliches Regenerationsverfahren mit bestem Erfolge nicht nur von den grössten Alkaliwerken Englands und Schottlands (J. Hutchinson & Co. in Widnes, Ch. Tennant & Co. in Glasgow, J. Muspratt & Sons in Widnes und Liverpool u. A.) adoptirt, sondern bereits auch in mehreren grossen Sodafabriken Frankreichs eingeführt worden. Würzburg, 14. April 1869. *Die Red. d. Jahresberichts.*

Veränderungen in den Grundzügen des in seinen Specifikationen vom gedachten Datum beschriebenen Processes nicht eingeführt worden sind. Anstatt der beim Auslaugen der Rohsoda gewöhnlich benutzten Batterien von vier Kufen wendet der Verf. solche von zehn bis zwölf Stück an, welche in der üblichen Weise durch Röhren so mit einander verbunden sind, dass die Sodalauge von dem Boden der einen Kufe in den oberen Theil der zunächst stehenden läuft; durch besondere, mit Hähnen versehene Röhren kann die schwefelhaltige Lauge von dem Boden jeder Kufe in den oberen Theil jeder anderen Kufe der Batterie hinein geleitet werden. Ausserdem sind die Kufen mit besonderen Hähnen versehen, mittels deren die Schwefellauge in Sumpfe oder Klärkästen geleitet wird. Die unteren Theile der Kufen stehen mit einem Ventilator in Verbindung, welcher durch Röhren, die zur Regulirung der hindurch strömenden Luftmenge mit Schiebern versehen sind, einen Druck von etwa 7 Zoll Wassersäule auszuüben vermag. Ein Schiele'scher geräuschloser Ventilator von 20 Zoll Durchmesser (zum Preise von 10 Pfd. Sterl.) ist im Stande, die erforderliche Luftmenge zur Oxydation der Rückstände zu liefern, welche man bei einer Wochenproduktion von 100 Tonnen Salzkuchen (Rohschmelze) erhält. Vier von den Kufen werden während der Dauer des Auslaugprocesses stets mit Rohsoda, die übrigen sechs bis acht mit den nach der Erfindung des Verf. zu behandelnden Rückständen gefüllt erhalten. Sobald die Rohsoda vollständig ausgelaugt und die letzte schwache Lauge gut abgetropft ist, wird die Verbindung mit dem Ventilator hergestellt. Die Rückstände beginnen bald sich zu erhitzen, und ihre Temperatur steigt allmählig auf etwa 94° C., worauf sich aus ihnen Wasserdampf entwickelt, wobei sie sich an ihrer Oberfläche erst grünlich und dann gelb färben; dabei werden sie immer trockener und würden in Brand gerathen, wenn lange genug Luft durch sie hindurch geleitet würde. Der Zeitpunkt, in welchem die Oxydation unterbrochen und der Luftstrom abgesperrt werden muss, ist, um möglichst gute Resultate zu erzielen, in jeder Fabrik durch praktische Versuche zu bestimmen, und wird von der grösseren oder geringeren Menge Unterschwefligsäuresalz bedingt, welche man in der Lauge zu erhalten beabsichtigt. Im Anfange der Reaktion bildet sich Schwefelwasserstoffcalcium und Calciumbisulfuret, und diese oxydiren sich später zu unterschwefligsaurem Kalk. Ein Theil des letzteren zersetzt sich wiederum zu Schwefelwasserstoffcalcium und schwefligsaurem Kalk, welcher sehr schwer löslich und durch Auslaugen nicht zu entfernen ist; es würde deshalb ein bedeutender Verlust entstehen, wenn man die Oxydation zu weit treiben wollte. Die Einwirkung der Luft muss durchschnittlich 12 bis 24 Stunden dauern.

Hierauf werden die Rückstände einem systematischen Auslaug-

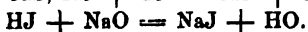
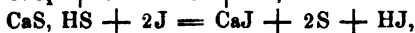
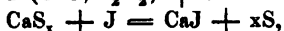
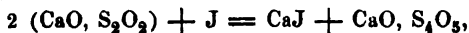
processe mit kaltem Wasser unterworfen, indem die schwächeren Laugen im Verlaufe der Operation aus der einen Kufe in die zunächst stehende treten, so dass man nur starke Laugen erhält; dieser Process lässt sich in sechs bis acht Stunden ganz gut ausführen. Sobald das Auslaugen vollendet ist, wird wiederum auf dieselbe Weise wie vorher Luft durch die Rückstände geleitet; dann werden diese von Neuem ausgelaut, und dieses Verfahren wird noch zum dritten Male wiederholt. Hierauf werden die Kufen ausgeschlagen und wiederum mit Rohsoda gefüllt. Bei zweckentsprechender Leitung der Operation werden etwa 12 Proc. von den zur Darstellung der Rohsoda angewendeten Salzkuchen an gelöstem Schwefel aus den Rückständen gewonnen; diese enthalten dann nur noch Spuren von Schwefelcalcium und bestehen wesentlich blos aus kohlen saurem Kalk, schwefligsaurem und schwefelsaurem Kalk, also aus Salzen, welche nicht nur unschädlich sind, sondern die Rückstände im Gegentheile zu einem werthvollen Düngemittel machen.

Beim Abscheiden des Schwefels aus den auf diese Weise erhaltenen Laugen mittels Salzsäure stiess der Verf. auf viel grössere Schwierigkeiten, als er bei einer anscheinend so einfachen Operation vermuthet hatte. Zunächst fehlte ihm ein leicht und in kurzer Zeit ausführbares Verfahren zur Bestimmung der zur Zersetzung einer gegebenen Quantität Schwefellauge erforderlichen Säuremenge, indem diese Lauge stets unterschwefligsauren Kalk, Calciumsulfuret und Calciumsulfhydrat¹⁾ enthält. Zu diesem Zwecke ersann der Verf. das nachstehende Verfahren:

1) Das Hyposulfit wird wie gewöhnlich mit einer Normallösung von Jod bestimmt, nachdem zuvor das Polysulfuret und das Sulfhydrat durch Zusatz von überschüssigem Chlorzink und Filtriren beseitigt worden sind.

2) Eine bestimmte Menge, z. B. 3,2 Cubikcentim. der ursprünglichen Schwefellauge wird mit Stärkemehl gemengt und dann mit einer Normallösung von Jod versetzt, bis blaue Färbung eintritt; dann wird die Flüssigkeit mittels eines Tropfens einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron wieder entfärbt und mit Lackmus und einer Normallösung von Aetznatron versetzt, bis sie neutral geworden ist.

Es finden dabei die nachstehenden Reaktionen statt:

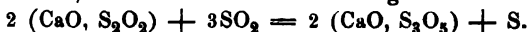


1) Ausserdem enthält diese Lauge, wie A. W. Hofmann (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 82) gezeigt, noch namhafte Mengen von Wasserstofftrisulfid von der Formel H_2S_3 .

Somit entspricht das Aetznatron dem Schwefelwasserstoff, das bei der ersten Titirung angewendete Jod dem Hyposulfit, und aus der beim zweiten Titiren verbrauchten Jodmenge und den beiden vorher erhaltenen Zahlen lässt sich der Gehalt an dem als Sulfuret vorhandenen Calcium leicht berechnen. Wenn man zu beiden Titirungen 3,2 Cubikcentim. Flüssigkeit nimmt, und Lösungen anwendet, welche im Liter ein Zehnteläquivalent enthalten, und dabei annimmt, dass das vorhandene Polysulfuret nur Bisulfuret ist, so hat man ganz einfach die bei beiden Bestimmungen verbrauchten Jodmengen zu addiren, die Aetznatronmengen zu subtrahiren und die erhaltene Zahl mit 10 zu dividiren, um den ganzen Schwefelgehalt der Flüssigkeit zu finden, aus dem sich die erforderliche Menge Salzsäure leicht berechnen lässt, indem je 32 Schwefel 36,5 Chlorwasserstoffsäure erfordern. In der Regel enthält das Polysulfuret sehr wenig mehr als 2 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Calcium, so dass diese Methode zur Bestimmung des Schwefelgehaltes der Lauge für praktische Zwecke hinlänglich genau ist.

Obgleich die vollkommene Correktheit dieses Verfahrens durch eine Anzahl genauer Versuche erwiesen worden war, zeigte sich die nach demselben als erforderlich berechnete Salzsäuremenge doch grösser, als zur vollständigen Zersetzung der Schwefellauge wirklich nothwendig war. Es wurde deshalb mit grösster Sorgfalt eine Anzahl von Versuchen angestellt, um eine Erklärung dieser Erscheinung zu finden; diese Versuche ergaben den Beweis, dass, im Widerspruch mit den Angaben aller chemischen Handbücher, die Produkte der Zersetzung des unterschwefligsauren Kalks durch Salzsäure in einer verhältnissmässig nur geringen Menge Schwefel und sehr wenig schwefeliger Säure, dagegen hauptsächlich in Trithionsäure und einer kleinen Menge Pentathionsäure bestehen. Es zeigte sich, dass die stattfindende Reaktion wesentlich der nachstehenden Gleichung entsprechend verläuft: $5(\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3) + 3\text{HCl} = 3\text{CaCl} + 3\text{HO} + 2(\text{CaO}, \text{S}_3\text{O}_3) + 4\text{S}$.

Durch Kochen wird der trithionsaure Kalk zu schwefelsaurem Kalk, Schwefel und schwefeliger Säure zersetzt. Die letztere verwandelt einen Theil des in der Flüssigkeit vorhandenen Hyposulfites wieder in Trithionsäuresalz, nach der bekannten Gleichung:

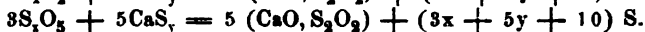
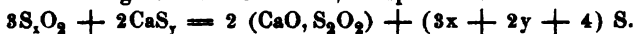


Das neugebildete Trithionsäuresalz wird wiederum zersetzt, und so fort. In Folge dieser Reaktionen ist es möglich, eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk vollständig in Schwefel, schwefelsauren Kalk und eine sehr kleine Menge schwefeliger Säure zu zersetzen, dadurch, dass man ihr, während sie siedet, die zur Neutralisirung von ungefähr der Hälfte des in Lösung vorhandenen Kalks erforderliche Menge

Salzsäure zusetzt. In den Fabriken, wo die Salzsäure einen verhältnissmässig hohen Werth hat, können diese Thatsachen mit Vortheil benutzt werden. Da indessen unter den jetzigen Verhältnissen mehr als die Hälfte der durch die Zersetzung des Chlornatriums erzeugten Salzsäure in die Wasserläufe fliesst oder in die Luft entweicht, da ausserdem die angeführten Reaktionen einen sehr bedeutenden Verlust an Schwefel — in Form von schwefelsaurem Kalke — in sich schliessen, und gleichzeitig der hierbei wieder gewonnene Schwefel sehr unrein ist, so giebt der Verf. dem nachstehenden Verfahren, bei dessen Anwendung diese Uebelstände vermieden werden, den Vorzug.

Die Oxydation der Rückstände wird so geleitet, dass man eine Schwefellauge erhält, welche so nahe als möglich auf jedes Aequivalent Hyposulfit 2 Aeq. Sulfuret enthält. Diese Flüssigkeit wird zersetzt zunächst durch Zusatz einer überschüssigen Menge Lauge zu einer geringen Quantität Säure, bis eine Spur von Sulfuret in dem Gemische vorhanden ist; dann wird eine zur Neutralisirung der gesammten anwesenden Calciummenge genügende Quantität Säure zugegossen, ein neues, dieser letzteren Säuremenge entsprechendes Quantum Schwefellauge zugefügt, darauf wiederum Säure, dann nochmals Lauge zugesetzt, und so fort, bis das Gefäss beinahe gefüllt ist. Zu der letzten Lauge wird nur die Hälfte von der erforderlichen Säuremenge hinzugefügt, und dann Dampf zugelassen, bis die Flüssigkeit die Temperatur von ungefähr 60° C. angenommen hat. In der Praxis werden Lauge und Säure in beinahe gleichen Aequivalenten gleichzeitig in das Zersetzungsgefäss gegossen, wobei die Arbeiter darauf zu achten haben, bis zum Schlusse der Operation einen kleinen Ueberschuss von Lauge zu unterhalten. Dieser Theil des Verfahrens wird in hölzernen Behältern vorgenommen, welche bedeckt sind und mit einer Esse in Verbindung stehen, damit alles Schwefelwasserstoffgas, welches sich etwa in Folge eines Fehlers von Seite der Arbeiter entwickeln könnte, abziehen kann. Bei gehöriger Ausführung der Arbeit dürfen sich übrigens bemerkbare Mengen von diesem Gase nicht entbinden. Das praktische Resultat dieser Verfahungsweise ist die Fällung beinahe der ganzen vorhandenen Schwefelmenge in reinem Zustande: $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{CaS}_x + 3\text{HCl} = 3\text{CaCl} + 3\text{HO} + (2 + x) \text{S}$. Die Einzelheiten der Reaktion sind jedoch sehr verwickelt, da im Verlaufe des Processes sehr wahrscheinlich die verschiedenen Säuren des Schwefels sämmtlich entstehen. Anfänglich, beim Zusetzen der Lauge zu der Säure, entwickelt sich etwas Schwefelwasserstoff — was sich durch Beginn der Arbeit mit einer an Hyposulfit reichen Flüssigkeit vermeiden lässt — und unterschweflige Säure wird frei, durch welche letztere die Bildung von schwefliger Säure und verschiedenen Thion-

säuren vermittelt wird. Diese Säuren werden durch das in der nun im Ueberflusse zugesetzten Lauge enthaltene Schwefelcalcium wieder in unterschweflige Säure verwandelt, entsprechend den Gleichungen:



Somit veranlasst die zunächst zugesetzte Salzsäure nur die Bildung von unterschwefliger Säure und deren Zersetzungsprodukten, welche wiederum zu Schwefel und unterschwefliger Säure umgewandelt werden, ohne dass sich gasförmige Produkte entwickeln, u. s. f. Schliesslich bleibt eine gewisse Menge Hyposulfit in den Flüssigkeiten zurück, welches durch Zusatz einer unzureichenden Menge Salzsäure zu Sulfat und Schwefel zersetzt wird. In der Praxis sind ungefähr 90 Proc. von der nach dem oben angegebenen Verfahren berechneten Salzsäuremenge erforderlich, um in dieser Weise die vollständige Zersetzung einer nach den gehörigen Verhältnissen zusammengesetzten Lauge zu bewirken. Enthält letztere mehr Hyposulfit, als oben angegeben wurde, so muss natürlich weniger Säure angewendet werden. Etwa 90 Proc. von dem gesammten Schwefelgehalt der Lauge werden in beinahe reinem Zustande niedergeschlagen; dieser Schwefel setzt sich binnen zwei Stunden vollständig ab, worauf die darüber stehende klare Chlorcalciumlösung abgezogen und dann eine neue Operation in demselben Gefässe sofort begonnen wird. Sobald sich im Gefässe eine genügende Menge Schwefel gesammelt hat — der Betrag des Niederschlags wird von den Dimensionen des Gefässes und von der Stärke der Lauge (welche zwischen 4 bis 7 Proc. Schwefel schwankt) bedingt — wird derselbe durch eine am unteren Theile des Gefässes angebrachte verschliessbare Oeffnung in einen hölzernen, mit doppeltem Boden versehenen Behälter ausgeschlagen, in demselben durch Auswaschen von dem anhängenden Chlorcalcium befreit und dann in einem eisernen Gefässe zusammen geschmolzen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt enthält nur 0,1 bis 1,0 Proc. Unreinigkeiten, ist also weit besser als alle im Handel vorkommenden Sorten von Stangenschwefel, obgleich es zuweilen, in Folge beigemengter Spuren von Schwefeleisen oder einer kleinen Menge Kohlenstaub, welcher in der angewendeten Salzsäure suspendirt war, eine etwas dunklere Farbe zeigt. Die Gesamtmenge des mittels des beschriebenen Verfahrens wieder gewonnenen Schwefels beträgt 10 bis 11 Proc. vom Gewichte des zur Darstellung der Rohsoda angewendeten Salzkuchens, oder ungefähr 50 Proc. des in demselben enthaltenen Schwefels und etwa 60 Proc. von der im Rückstande enthaltenen Quantität Schwefelsäuresalze. Der Verf. hofft indessen, dass es ihm gelingen werde, nach längerer praktischer Erfahrung diese Ausbeute noch um ein Beträchtliches zu vermehren. Die Kosten der Produktion sowol

als der Einrichtung sind unbedeutend. In den verschiedenen Fabriken, sowol auf dem Festlande als in England, in denen das Verfahren des Verf. seit Jahren betrieben wird, belaufen sich die Kosten für Löhne, Brennmaterial und Unterhaltung der Werke etc. nur auf 1 Pfd. Sterl. für die Tonne Schwefel, und die Auslagen für die Einrichtungen wurden durch den Reingewinn des ersten Jahres mehr als gedeckt.

Die beiden *anderen* Methoden zur Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen von der Sodafabrikation, deren Produkte auf der Pariser Ausstellung von 1867 figurirten, beruhen, wie bereits oben bemerkt, auf demselben Principe. Schaffner¹⁾ oxydirt die Rückstände in Haufen, welche er mehrere Wochen lang der Einwirkung der Luft aussetzt, und laugt sie dann aus; dieses Verfahren wiederholt er drei Mal. Die Lauge zersetzt er, nachdem sie bis zum Siedepunkte erhitzt worden, mittels Salzsäure, leitet die sich entwickelnde schweflige Säure in ein mit frieher Lauge gefülltes Gefäss und erhält auf diese Weise einen mit viel schwefelsaurem Kalk gemengten Schwefel. Dieses unreine Produkt raffinirt er in sehr sinnreicher Weise durch Schmelzen unter Wasser in einem geschlossenen, mit Rührapparat versehenen Gefässe, und erhält dadurch einen Schwefel von auffallend schöner Farbe und grosser Reinheit. Dieses Verfahren ist bereits in zahlreichen deutschen Fabriken eingeführt worden. P. W. Hofmann (über dessen ausgezeichnetes Verfahren weiter unten referirt werden wird) breitet die Rückstände in dünnen Schichten auf einer grossen Fläche aus und befeuchtet sie zur Beförderung ihrer Oxydation mit Chlormangan; doch sind mehrere Wochen erforderlich, bevor diese vollständig stattfindet; dann laugt er aus und benutzt zur Abscheidung des Schwefels aus den Laugen die in dem Rückstande von der Darstellung des Chlorgases enthaltene Salzsäure, wie dies bereits im Jahre 1860 von Townsend und Walker²⁾ empfohlen worden ist. Er mischt diese Flüssigkeiten in solchen Verhältnissen mit einander, dass die freie Säure gerade gesättigt wird. Mittels dieses Verfahrens erhält er ein Produkt, welches ungefähr 92 Proc. Schwefel enthält. Diese Methode wird jetzt auf den Sodawerken zu Dieuze in Frankreich angewendet. Ausser den hier erwähnten sind noch zahlreiche andere Patente auf ähnliche, denselben Zweck verfolgende Verfahren genommen worden; indessen enthalten dieselben keine Thatsachen von Wichtigkeit bezüglich des in Rede stehenden Gegenstandes, und die

1) Die ersten Versuche Schaffner's und Guckelberger's über die Verwerthung der Sodarückstände zur Regeneration des Schwefels datiren aus dem Jahre 1858. Vergl. die histor. Notizen über die Wiedergewinnung des Schwefels, Bull. de la société industr. de Mulhouse, Février 1868 und Bull. de la soc. chim. 1868 IX p. 419.

2) Jahresbericht 1861 p. 173.

meisten dieser Methoden sind, wie es scheint, niemals zur praktischen Ausführung gekommen. Das zweckmässigste dieser Verfahren dürfte das von Benjamin Jones sein, einem Arbeiter, welchen der Verf. bei der Ausführung seines Processes im Grossen im Jahre 1863 auf den Werken von John Hutchinson und Comp. in Widnes als Gehilfen benutzt hatte. Die eine seiner, in der Zeit vom Dec. 1863 bis Mai 1864 auf den Namen Schnell¹⁾ patentirten Methoden war in Warrington kurze Zeit in Anwendung, wurde aber sehr bald wieder aufgegeben. — Soweit L. Mond's Schilderung der Schwefelregeneration.

A. Scheurer-Kestner²⁾ giebt in einem längeren Aufsätze eine *chronologische* Zusammenstellung der mit Erfolg gekrönten Bestrebungen der Schwefelregeneration, namentlich der Arbeiten von Losh (1852), Noble (1854), Townsend und Walker (1860), Guckelberger und Schaffner (1858), E. Kopp und P. Hofmann (1864), die sehr lehrreich zu lesen ist, neue Thatsachen über die wichtige Frage aber nicht bringt. Ueber Schaffner's Regenerationsverfahren verbreitet sich ausführlich Kunheim's vortrefflicher Bericht über die Chemikalien der Pariser Ausstellung von 1867³⁾. Die Wiedergewinnung des Schwefels zerfällt hiernach in 3 Theile, und zwar a) in die Darstellung der schwefelhaltenden Laugen, b) Zersetzung der erhaltenen Laugen und c) Darstellung des reinen Schwefels.

a) Zur Darstellung der schwefelhaltenden Laugen werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselben zu Haufen aufstürzt; der Haufen erwärmt sich und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und von unterschwefligsaurem Kalk. Man erkennt die Reife an der inneren grünlichen Farbe des Haufens. Nach dem Auslaugeprocess kann man die Rückstände nochmals oxydiren; hierbei bilden sich indess mehr unterschwefligsaure Salze, als Polysulfurete. Aus diesem Grunde mischt man die Laugen der ersten mit den Laugen der zweiten Oxydation.

b) Die Zersetzung der Laugen geschieht in geschlossenen Apparaten, indem das unterschwefligsaure Salz mit Salzsäure, schweflige Säure entwickelt, unter Ausscheidung von Schwefel, und indem schwef-

1) Jahresbericht 1865 p. 249.

2) Scheurer-Kestner, *Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse* 1868 Février; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 IX p. 419; *Chem. Centrabl.* 1868 p. 1015.

3) Kunheim, Bericht über die allgemeine Ausstellung zu Paris 1867. Berlin 1868 p. 326 (im Auszuge Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 362; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 336; Polyt. Notizbl. 1868 p. 273).

lige Säure das Polysulfuret unter Abscheidung von Schwefel in unterschweifigsaures Salz verwandelt. Die Combination der Apparate für das regelmässige Ablassen der vom Schwefel befreiten Flüssigkeit zur Einleitung einer neuen Zersetzung für die zu einem ununterbrochenen fabrikmässigen Betrieb nothwendigen Verhältnisse sind durch Versuche leicht zu ermitteln. Ist die Lange richtig zusammengesetzt, so entwickelt sich kein überschüssiges Gas. Wenn die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt ist, lässt man etwas Dampf in die Flüssigkeit einströmen, um die letzte Säure vollständig auszutreiben. Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig und erhält etwas Gyps; nach dem Auswaschen wird er geschmolzen.

c) Behufs des Schmelzprocesses wird der Schwefel, mit Wasser angerührt, in einen gusseisernen Kessel gebracht; man lässt Dampf nahe bei 1,5 bis 1,75 Atmosphären Ueberdruck einströmen, der Schwefel schmilzt unter Wasser, während alle Unreinigkeiten, auch der Gyps, im Wasser suspendirt bleiben. Etwas Kalkmilch vorher in den Schmelzkessel gebracht, absorbirt jede Spur Salzsäure.

Herr Max Schaffner¹⁾ (Director der chemischen Fabrik zu Aussig an der Elbe) war so gütig, für den Jahresbericht folgende Beschreibung seines Schwefelgenerationsverfahrens zu liefern. Die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen wurde zuerst mit praktischem Erfolge auf der Sodafabrik zu Aussig an der Elbe durchgeführt. — Das Verfahren, das hier in Anwendung ist, zerfällt in folgende Arbeiten:

- a) Die Darstellung der schwefelhaltigen Laugen;
- b) die Zersetzung der erhaltenen Laugen;
- c) die Darstellung des chemisch reinen Schwefels.

a) Zur Darstellung der schwefelhaltigen Laugen werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselben in grosse Haufen aufstürzt. — Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation die Bildung von unterschweifigsauren Salzen. Die Praxis lehrt sehr bald durch Beurtheilung der Farbe, wie lange man den Haufen liegen lassen muss. Nach einigen Wochen hat nämlich der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grössern Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. — Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser in gemauerten oder eisernen Bassins und zwar so wie beim Auslaugen der rohen Soda, dass etwa 3 solcher Bassins durch Röhren mit einander verbunden sind und die Lauge aus

1) Originalabhandlung (eingesendet im December 1868).

einem Bassin in das andere fliesst, wodurch sich die Lauge immer mehr anreichert, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. — Nach diesem Auslaugeprocess werden die Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 3 Fuss tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekasten liegen. Diese Oxydation in Gruben, wobei die durch den Zersetzungsprocess frei werdende Wärme mehr zusammengehalten wird, als in freien Haufen, geht rascher vor sich als die erste Oxydation. Durch den frühern Auslaugeprocess ist die Masse nun poröser als bei der ersten Oxydation und somit hat auch die Luft mehr Zutritt und es bilden sich darum neben Polysulfureten auch mehr unterschwefligsaure Salze.

Statt nach dem ersten Auslaugen die Sodarückstände aus dem Auslaugegefäss zur zweiten Oxydation in eine Grube zu bringen, kann man sie auch im Auslaugegefäss liegen lassen und die zweite Oxydation künstlich beschleunigen, dass man mit einem Ventilator die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Man erspart hiedurch an Arbeitslöhnen, indem das einmalige Aus- und Einfahren aus dem Auslaugebassin in die Gräben umgangen wird. Zugleich ist diese Art der Oxydation eine sehr energische, indem in 8—10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation 3—4 Mal wiederholen. Die Kamingase, die im Wesentlichen aus Wasserdampf, überschüssiger warmer Luft und Kohlensäure bestehen, haben alle Eigenschaften, um auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend einzuwirken, dass Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz entsteht. Die Gase dürfen jedoch nicht zu warm zur Anwendung gelangen.

Die Laugen, die man von der ersten Oxydation erhält, bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret und unterschwefligsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das unterschwefligsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr unterschwefligsaures Salz. — Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Reservoir. — Das Produkt dieser ganzen Manipulation ist also eine Lauge von einem bestimmten Gehalt an Polysulfureten des Calciums neben einem gewissen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen.

Um sich die Oxydation der Sodarückstände zu erklären, muss man bedenken, dass diese Oxydation nicht nach einer einzigen Reaktion stattfindet, es kommen mannigfache Reaktionen zur Geltung, je nach der mechanischen Beschaffenheit derselben, ob dieselben dicht oder locker, ob die Luft mehr oder weniger Zutritt hat, ob die Rückstände mehr feucht oder trocken ob der oxydirende Haufen gross oder klein, ob die äussere Atmosphäre kalt oder mehr warm oder endlich,

ob die künstliche Oxydation durch Einblasen von Gasen rascher oder langsamer ausgeführt wird. — Wirkt die Luft allein und geschieht die Oxydation in grossen Haufen und ganz allmählig, so kann man sich folgende Prozesse vorstellen:

$2 \text{CaS} + \text{O}$ giebt $\text{CaO} + \text{CaS}_2$, wirkt die Luft noch weiter ein, so erhält man aus $\text{CaS}_2 + 3 \text{O} = \text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3$, bei noch längerer Einwirkung wird aus $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3 = \text{CaO}, \text{SO}_2 + \text{S}$ und bei fortgesetztem Oxydiren aus $\text{CaO}, \text{SO}_2 + \text{O} = \text{CaO}, \text{SO}_3$.

Wird also zu lange oxydirt, so erhält man schliesslich Gyps, aber auch die Bildung von CaO, SO_2 ist schon Verlust, da der CaO, SO_2 so gut wie unlöslich ist.

Der ausgeschiedene Schwefel, der bei der Zersetzung des $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3$ entsteht, wird grösstentheils beim Auslaugen wieder gelöst, wenn die Laugen hinlänglich concentrirt und genügende Mengen von mehrfach Schwefelcalcium enthalten.

Geschieht die Oxydation mit Kamingasen, so finden noch andere Reaktionen statt, es nimmt die Kohlensäure an der Zersetzung Antheil und es sind dann nachstehende Reaktionen denkbar.

$\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{O}$ giebt $\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{S}$, diese Reaktion findet namentlich dann statt, wenn es an Feuchtigkeit fehlt. — Die normale Reaktion ist:

$\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{HO}$ giebt $\text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{HS}$, das Schwefelwasserstoffgas wirkt dann weiter, nämlich $\text{CaS} + \text{HS}$ giebt CaS, HS oder fasst man diese Reaktionen zusammen:

$2 (\text{CaS} + \text{CaO}) + \text{HO} + 3 \text{CO}_2$ giebt $3 \text{CaO}, \text{CO}_2 + \text{CaS}, \text{HS}$. Wirken die Kamingase weiter ein, so verursacht der darin enthaltene Sauerstoff folgende Reaktion: $\text{CaS}, \text{HS} + 4 \text{O}$ giebt $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3 + \text{HO}$, bei noch längerer Einwirkung entsteht, wie schon oben angeführt, schwefligsaurer Kalk und schliesslich Gyps. — Es könnten aber auch noch andere Reaktionen auftreten, so kann z. B. unterschwefligsaurer Kalk direct entstehen:

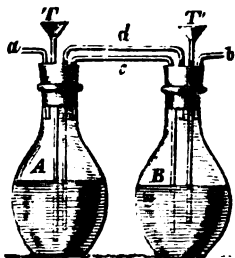
$2 \text{CaS} + 4 \text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + \text{CaO}, \text{CO}_2$. Es kann ferner unterschwefligsaurer Kalk entstehen: $\text{CaS}_2 + 3 \text{O}$ giebt $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 3 \text{S}$; es wird also Schwefel ausgeschieden, wie dies schon bei einigen oben angeführten Processen der Fall war, auch dieser Schwefel kann beim nachherigen Auslaugen zur weiteren Bildung von $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3$ beitragen, nämlich $\text{CaO}, \text{SO}_2 + \text{S}$ giebt $\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3$, obwol diese Reaktion hier nur träge von statten geht.

Auch der HS, der bei oben angeführten Processen auftritt, kann Ursache sein, dass Schwefel in freiem Zustand vorkommt, indem sich der HS in der porösen Haufenmasse mit Luft zersetzt. $\text{HS} + \text{O}$ giebt $\text{S} + \text{HO}$. — Aller dieser freie Schwefel, der in den verschiedensten Fällen auftritt, dient zur Bildung von Polysulfureten und wird beim

Auslaugen gelöst, kann aber auch, jedenfalls aber in geringerem Grade, zur Bildung von unterschwefligsauren Salzen dienen.

b) Die *Zersetzung der Laugen mit Salzsäure* geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. — Die Zersetzung ist darauf basirt, dass unterschwefligsaures Salz durch Salzsäure schweflige Säure entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel ($\text{CaO}, \text{SO}_2 + \text{HCl}$ giebt $\text{CaCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{HO}$). Ferner, dass schweflige Säure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in unterschwefligsaures verwandelt ($2 \text{CaS}_x + 3 \text{SO}_2 = 2 \text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}_x$). Der Gang der Zersetzung ist nun folgender und lässt sich der Zersetzungs- oder Ausfällapparat durch Fig. 6 abgebildete beiden Kolben versinnlichen.

Fig. 6.



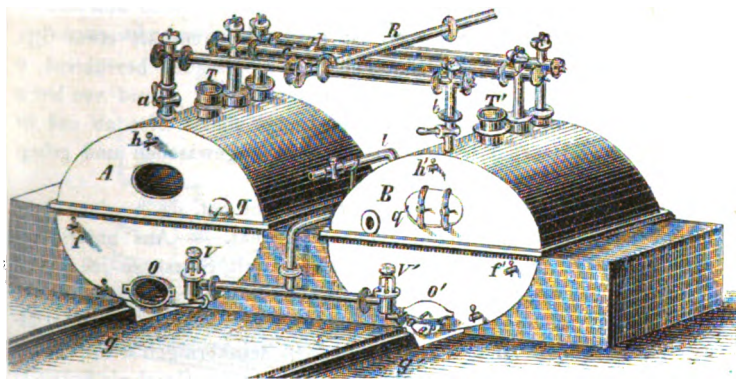
Angenommen, die beiden Kolben *A* und *B* seien mit der zu zersetzenden Lauge gefüllt. Man schliesst das Röhrchen *a* mit einem Stopfen und giesst nun durch das Trichterrohr *T* Salzsäure ein. — Wenn man mit dieser Manipulation *beginnt*, so wird sich sofort Schwefelwasserstoff entwickeln, denn aus einer Lauge, die aus Polysulfureten und unterschwefligsauren Salzen besteht, wird beim Zufügen von Salzsäure *zuerst* das Polysulfuret unter Entwicklung von Schwefel-

wasserstoff und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht durch das Rohr *c*, streicht durch die Lauge in *B* und gelangt durch *b* ins Freie. Ist das Polysulfuret zersetzt und man fügt weiter Salzsäure zu, so wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt. Es entwickelt sich schweflige Säure, die ebenfalls durch *c* in die Lauge von *B* gelangt, hier zersetzt sich das Polysulfuret und verwandelt es in unterschwefligsaures Salz. Der Kolben *A* wird *nach vollständiger* Zersetzung erwärmt, um die von der Flüssigkeit absorbierte schweflige Säure überzutreiben. Hierauf entleert man den Kolben *A*, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel, und füllt ihn mit einer neuen Quantität Lauge. Man schliesst nun das Röhrchen *b*, öffnet Rohr *a* und lässt durch das Trichterrohr *T* Salzsäure einfließen. Es entwickelt sich nun kein Schwefelwasserstoffgas mehr, da durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung das Polysulfuret in unterschwefligsaures Salz übergeführt wurde, es beginnt somit sofort die Entwicklung von schwefliger Säure und diese gelangt durch das Rohr *d* in die Lauge des Kolbens *A* und führt hier wieder die Polysulfurete in unterschwefligsaure Salze über. Nach vollendeter Zersetzung erwärmt man den Kolben *B*, um die von der Flüssigkeit absorbierte schweflige Säure überzutreiben, man entleert den Inhalt, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel und füllt den Kolben *B* mit neuer Lauge. — Es

wird *a* geschlossen, *b* geöffnet und der Inhalt des Kolbens *A* mit Salzsäure zersetzt, es kann sich auch hier nur mehr schweflige Säure entwickeln, die beim Uebertritt den Inhalt des Kolbens *B* zersetzt und so geht es fort und fort. — Es tritt also kein Schwefelwasserstoffgas mehr auf, da beim Zufügen der Salzsäure die Polysulfurete stets durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung schon zerstört sind. Die schweflige Säure wird also auf diese Weise immer aus einem Gefässe in das andere getrieben, und ist die Lauge richtig zusammengesetzt, so wird beim regelmässigen Betriebe gar kein Gas frei, resp. gelangt kein Gas in das Freie.

Durch Titirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz geprüft und darnach der Soda-
ruckstand schwächer oder stärker oxydirt. — In Praxis ist der Ausfallapparat aus Gusseisen oder Stein. Fig. 7 zeigt den Ausfallapparat

Fig. 7.



von Gusseisen, wie er in den meisten Fabriken eingeführt ist. *A* und *B* sind die beiden Gefässe, die bei dem oben beschriebenen Glasapparat die beiden Kolben vorstellen; ebenso sind die übrigen Theile, die gleichen Zweck wie beim Glasapparat haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. *l* ist die Laugenleitung, durch einen daran befindlichen Gummischlauch wird die Lauge bald durch *q* in das Gefäss *A* geleitet, bald durch *q'* in das Gefäss *B*.

T und *T'* sind Thonröhren und entsprechen den Trichterröhren beim Glasapparat zum Eingiessen der Salzsäure. Die Röhren *c* und *d* correspondiren ebenfalls mit dem Glasapparat, *c* sitzt auf dem Deckel von *A*, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von *B* einmündet, bei *d* ist dies der umgekehrte Fall, der kurze Schenkel sitzt auf dem Deckel von *B*, während der lange Schenkel in die Flüssigkeit von

A eintaucht. Der Hahn *a* wird geschlossen, wenn die Gase durch *c* in die Flüssigkeit von *B* treten sollen, Hahn *b* wird geschlossen und *a* geöffnet, wenn die Gase durch *d* in die Flüssigkeit von *A* treten sollen. — Durch das Rohr *R* entweicht das etwa überschüssige Gas. — Nach *erfolgter* Zersetzung mit Salzsäure lässt man durch das Ventil *V* oder *V'* Dampf einströmen, um die letzte von der Flüssigkeit absorbierte schweflige Säure überzutreiben. — Ist der Process beendigt, so fließt der Schwefel mit der Chlorcalciumlauge durch die Oeffnung *U* oder *O'* aus. Zuerst öffnet man den Holzstöpel *p* und lässt den grössern Theil der Chlorcalciumlauge abfließen. — Um zu erfahren, ob alle schweflige Säure übergetrieben ist, öffnet man den Holzhahn *k* oder *k'* und überzeugt sich durch den Geruch, ob noch schweflige Säure entweicht. Die Hähne *f* und *f'* sind vorhanden, um sich von der gehörigen Füllung des Apparates mit Lauge und von dem Gang der Zersetzung überzeugen zu können. — Der Gang der Arbeit ist ganz derselbe wie beim Glasapparat. — Zum Zweck der Reinigung sind alle Röhren mit Deckel versehen.

Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig, enthält etwas Gyps, hauptsächlich vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure herrührend, er fließt sammt der Chlorcalciumlauge in eine Rinne *g* und von hier in ein Bassin mit doppeltem Boden; die Lauge fließt hier ab und der Schwefel bleibt zurück, er wird mit Wasser abgewaschen und gelangt dann zum Schmelz- oder Reinigungsprocess.

Der ausgefällte Schwefel filtrirt sich sehr gut, da er einen festen feinkörnigen Aggregatzustand angenommen hat. — Aus unterschwefligsaurem Salz scheidet sich der Schwefel mit Salzsäure in flüssiger Form ab, aus Polysulfureten, beim Einleiten von SO_2 , scheidet sich der Schwefel in feinzertheiltem Zustande ab. Beide Schwefelmodifikationen vereinigen sich zu einem dichten feinkörnigen Schwefel, der sich sehr leicht filtriren lässt und sich mit grosser Geschwindigkeit zu Boden setzt.

c) Die *Darstellung des reinen Schwefels* geschieht durch folgenden einfachen Process, der direct chemisch reinen Schwefel liefert, welcher als raffinirter Schwefel in Handel gebracht werden kann. — Der Schwefel von dem Ausfällapparat wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Consistenz hat; man lässt sodann Dampf einströmen, der einen Ueberdruck von $1\frac{3}{4}$ Atmosphären hat und rührt dabei um. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel *unter Wasser*, die an dem Schwefel adhärirende Chlorcalciumlauge wird vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser suspendirt. — Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen

werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fließt sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gewicht scheiden.

Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man eine kleine Quantität Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Aus dem überschüssigen Kalk bildet sich beim Schmelzen Schwefelcalcium und wenn der zum Schmelzen gelangende Schwefel arsenhaltig ist, so löst sich das Schwefelarsen in Schwefelcalcium auf und somit wird das Schwefelarsen in das über dem geschmolzenen Schwefel stehende Wasser geführt. — Die Vortheile des Schmelzens unter Wasser sind daher einleuchtend: Man hat nicht nöthig, den gefällten Schwefel sorgfältig auszuwaschen und zu trocknen, die Destillation wird erspart und durch denselben Process wird der Schwefel vom Arsenik befreit. Endlich hat die Art des Schmelzens unter Dampfdruck auch noch den Vortheil, dass der Schwefel nur so weit erhitzt wird, dass er sich gerade im dünnflüssigsten Zustande befindet und nicht überhitzt werden kann, was beim nachherigen Giessen in Formen sehr erwünscht ist.

Fig. 8.

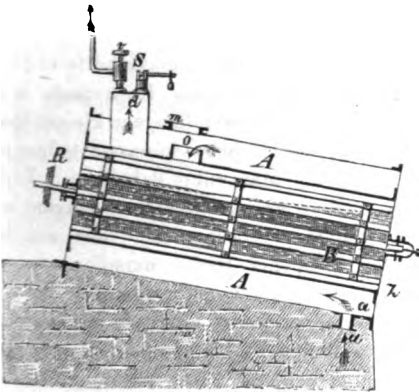
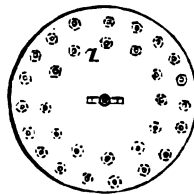


Fig. 9.



Um den Schmelzkessel etwas zu versinnlichen, wie derselbe in Praxis ausgeführt ist, mag Skizze (Fig. 8 und 9) dienen, woran wenigstens die wesentlichen Theile ersichtlich sind.

Ein gusseiserner Cylinder *B* liegt in einem schmiedeeisernen Cylinder *A*, die Stirnseiten sind mit einander verschraubt. Der Apparat liegt nach einer Seite geneigt, damit sich der geschmolzene Schwefel am tiefsten Theil ansammeln kann. In den innern Cylinder *B* kommt der Schwefel mit dem nöthigen Wasser und es befindet sich in diesem

Cylinder eine Welle mit Armen zum Umrühren der Masse. Der Rührer wird durch Maschinenkraft mittelst des Zahnrades *R* bewegt. An beiden Enden der Rührerwelle befinden sich Stopfbüchsen. Bei *m* wird der Schwefel eingebracht, es ist dies ein Mannlochverschluss (wie bei Dampfkesseln). Der Dampf strömt aus einem besondern Dampfkessel bei *a* in den schmiedeeisernen Cylinder ein, umgiebt also den gusseisernen Cylinder *B*, strömt bei *o* in den innern Cylinder und nach beendigter Schmelzung lässt man den Dampf durch *d* und das Ventil *v* entweichen. Der geschmolzene Schwefel wird durch eine besondere Ablassvorrichtung (die hier nicht gezeichnet) bei *z* abgelassen. *S* ist ein Sicherheitsventil.

Auf diese Weise gewinnt man etwa 60 — 65 Proc. des in Sodarrückständen enthaltenen Schwefels in Form von chemisch reinem Schwefel. Auf einen Centner Schwefel werden 2 — 2 $\frac{1}{4}$ Ctr. Salzsäure gebraucht. Bei rationeller Einrichtung betragen die Arbeitslöhne auf den Centner Schwefel etwa 12 Silbergroschen.

Bei denjenigen Fabriken, wo die Salzsäure grossen Werth hat, kann man auch die Rückstände der Chlorkalkfabrikation mit in Anwendung bringen und dadurch chemisch reinen Schwefel erhalten. — Die Rückstände der Chlorkalkfabrikation, die im Wesentlichen aus Manganchlorür mit viel freier Salzsäure neben Eisenchlorid bestehen, werden zu diesem Zweck wie folgt behandelt:

Zuerst werden die Chlorrückstände von ihrem Gehalte an Eisenchlorid befreit. Man lässt zu diesem Zwecke diese Rückstände in ein Gefäss fliessen und durch ein Trichterrohr Schwefellauge in kleinen Quantitäten einlaufen. Es entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoffgas und dieses reducirt das Fe_2Cl_3 zu FeCl . Man rührt dabei um. $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{HS} = 2 \text{FeCl} + \text{HCl} + \text{S}$. Ohne weitere Reaction erkennt man schon an der Farbe, wenn die Reduction vorüber ist. Der sich hier ausscheidende Schwefel ist von hässlicher Farbe, derselbe wird von Zeit zu Zeit gesammelt und in den Schwefelöfen verbrannt. Wenn die Chlorkalkrückstände auf diese Weise präparirt sind, so enthalten sie also kein Eisenchlorid. Im Ausfällapparat können nun dieselben wie Salzsäure verwendet werden. Bei Erklärung des Vorgangs im Ausfällapparat wurde gezeigt, dass die Polysulfurete immer durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung in unterschweflige Salze übergeführt wurden. Wenn also die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt, so ist kein Schwefelcalcium mehr vorhanden. Statt Salzsäure wendet man nun die präparirten Chlorrückstände an und es wirken die in denselben vorhandenen freien Salze nun ebenso gut zersetzend auf die unterschwefligsauren Salze, als reine Salzsäure. Schwefelmangan und Schwefeleisen kann sich nicht bilden, da gewöhnlich kein Schwefelcalcium mehr vorhanden ist. — Sollte aber doch etwas Schwefelcalcium

gegenwärtig sein, so setzt man etwas Salzsäure zu, bevor man die Chlorkrückstände anwendet.

Man kann auf diese Weise $\frac{3}{4}$ der ganzen Salzsäure ersparen, die sonst nöthig wäre und erhält doch einen reinen Schwefel. — Hätte man die Chlorkalkrückstände vor der eigentlichen Anwendung nicht auf obige Weise vorbereitet, so würde das Eisenchlorid schädlich wirken, es wirkt zersetzend auf die schweflige Säure ein und würde diese aus der Cirkulation bringen, es würde sich Schwefelsäure und aus dieser Gyps bilden, der den Schwefel verunreinigt und Verlust an Schwefel entstehen. Nämlich $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{SO}_2 + \text{HO}$ giebt $2\text{FeCl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$.

Nach dem beschriebenen Verfahren wirkt aber das Eisenchlorid nicht schädlich, ein Theil seiner Salzsäure wird sogar nützlich gemacht und man kann auf diese Weise auch chemisch reinen Schwefel darstellen, ohne Anwendung von Salzsäure oder doch nur mit sehr geringem Verbrauch von Salzsäure.

Wie oben angeführt, enthält der Schwefel aus den Ausfällapparaten, bevor er zum Reinigungsprocess gelangt, etwas Gyps. Dieser Gyps kommt von dem Schwefelsäuregehalt der angewendeten Salzsäure. Auf Grund dieses Gypsgehaltes hat man von einer Seite die Behauptung aufgestellt, der unterschweflige Kalk zerfalle mit Salzsäure nicht in $\text{SO}_2 + \text{S}(\text{CaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HCl} = \text{CaCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{HO})$, sondern es bilde sich Trithionsäure und diese werde durch Kochen (resp. der trithionsaure Kalk) in Gyps und in Schwefel zerlegt. Dem ist aber nicht so; wendet man genügende Mengen von Salzsäure an, so zerfällt der unterschweflige Kalk vollständig in SO_2 , Schwefel, HO und CaCl. Gekocht wird natürlich bei der Zersetzung nicht, erst wenn die Zersetzung *beendet ist*, wird die SO_2 , die von der Flüssigkeit absorbiert, durch Erwärmen mit Dampf vollständig ausgetrieben. —

Dieses Verfahren der Schwefelwiedergewinnung aus Sodarückständen ist nun in fast allen bedeutenden Sodafabriken des Zollvereins eingeführt, ebenso hat man in England, Frankreich und Belgien mit der Einführung desselben begonnen.

Auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 ¹⁾ hatten folgende Fabriken Schwefel ausgestellt, der nach *diesem Verfahren* dargestellt war:

Die chemische Fabrik Rhenania zu Stolberg (Preussen).

„ „ „ Silesia zu Saarau (Preussen).

„ „ „ zu Schönebeck (Preussen).

1) Jahresbericht 1867 p. 160.

Wagner, Jahresber. XIV.

Die chemische Fabrik zu Aussig (Oesterreich).

" " " zu Hruschau (Oesterreich).

Der Verein chemischer Fabriken zu Mannheim (Baden).

Für die Sodafabriken ist dieser neue Process von grösster Wichtigkeit, die Aussiger Fabrik allein stellt jährlich 9000 Ctr. chemisch reinen Schwefel aus Sodarückständen dar und hat seit der Einführung des Processes schon für 250,000 fl. östr. Währ. Schwefel in Handel gebracht. Zieht man nun die Produktion der übrigen Fabriken in Betracht, so wird man gewiss den bedeutenden Werth des Verfahrens nicht unterschätzen. Aber auch andere Vortheile bietet das den Sodafabriken, nämlich die Ueberproduktion an Salzsäure der meisten Fabriken wird hierdurch beseitigt, indem die Salzsäure hier zu einer sehr gewinnbringenden Fabrikation verwendet wird. Dadurch wird es ferner möglich, sowol beim Verkauf der Salzsäure als auch bei dem des Chlorkalkes höhere Preise zu erzielen, da man früher froh war, die überschüssige Salzsäure nur für wenig Groschen in Form von Chlorkalk zu verwerthen.

Dies sind die pecuniären Seiten der Wiedergewinnung des Schwefels, aber auch in Hinsicht auf Hygiene ist diese Erfindung ein grosser Fortschritt zu nennen. Früher bedeckte man die Sodarückstände, die sich in der Nähe der chemischen Fabriken in so grossen Massen anhäufen, mit Erde. Allein diese Maassregel war sehr unvollständig, die Zersetzung der Sodarückstände ging nicht so schnell, aber doch allmählig von statten und wurde so eine reichliche und continuirliche Quelle von Schwefelwasserstoffgas, wodurch die Umgebung der Sodafabriken fortwährend molestirt wurde. — Auf der Aussiger chemischen Fabrik wurden alte Sodarückstände zu Schwefel verarbeitet, die 9 Jahre mit Erde bedeckt und noch in voller Zersetzung begriffen waren. — Durch den Schwefelwiedergewinnungsprocess, der in seiner Ausführung geruchlos ist, wird der Schwefel aus den Rückständen entfernt und nach der Entschwefelung bestehen dieselben im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Gyps; beides Körper, die geruchlos und keiner weitem freiwilligen Zersetzung mehr fähig sind. *Die Sodarückstände sind also für alle Zeiten ein für alle Mal unschädlich gemacht.* Es ist mithin auch die Unschädlichmachung der Sodarückstände *auf eine glückliche Weise gelöst.* — Diese Rückstände, die, wie schon oben angeführt, nur aus kohlensaurem Kalk und Gyps bestehen, können nun in vielen Fällen mit Erfolg zu landwirthschaftlichen Zwecken angewendet werden. — Wenn man nun bedenkt, welchen grossen Werth der jährlich wiedergewonnene Schwefel sämmtlicher Fabriken repräsentirt, die nach dem Verfahren arbeiten, welche Summen jährlich verloren gingen, ebenso dass der Landwirthschaft nun so grosse Massen Gyps und kohlensaurer Kalk zugeführt werden, so kann das

Verfahren auch in national-ökonomischer Beziehung gewisse wichtig genannt werden.

(Obgleich ausser dem Schaffner'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen noch andere Methoden der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen aufgetaucht sind, nämlich die von W. Hofmann in Dieuze bei Nancy und von L. Mond in Utrecht, so ist doch das Verfahren von Max Schaffner das einzige, welches direct chemisch reinen Schwefel giebt. Die übrigen Methoden geben ein sehr unreines Produkt. Für die Sodafabriken hat daher der nach W. Hofmann und L. Mond regenerative Schwefel nur den Werth, welchen der im Schwefelkies enthaltene Schwefel der Fabrik gegenüber repräsentirt. Schaffner's Schwefel dagegen concurrirt mit dem raffinirten Stangenschwefel und kommt in der That als raffinirter Schwefel in den Handel, während der regenerative Schwefel von Dieuze und von Utrecht nur zur Schwefelsäurefabrikation dienen kann. Durch M. Schaffner's geniales Regenerationsverfahren ist Leblanc's Sodaprocess, was dessen chemische Seite betrifft, auf die Stufe der erreichbaren Vollkommenheit gebracht worden! Die Redaktion des Jahresberichts.)

Rosenstiehl¹⁾ schildert in eingehender Weise die Verwertung der Soda- und Chlorrückstände in Dieuze. Er bemerkt von vornherein, dass man dort 44 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels wiedergewinnt. Die verschiedenen Phasen des Verfahrens sind folgende:

a) *Ueberführung der Sodarückstände in lösliche Schwefelverbindungen.* Eine gewisse Menge der Sodarückstände wird, so wie sie aus den Anlaugeküsten kommt, in einem grossen Bassin mit den neutralisirten Chlorrückständen d. h. mit einer Lösung eines Gemenges von Eisen und Manganchlorür zusammengebracht. Man lässt diese Körper in der Kälte aufeinander einwirken, bis alles Eisen als Sulfuret ausgefällt ist und nur noch Manganchlorür in der Lösung sich befindet. Dabei schlägt sich eine kleine Menge von Schwefelmangan mit nieder. Das Chlormangan lässt man in ein besonderes Reservoir ablaufen, mischt den so behandelten Sodarückstand mit den übrigen Rückständen und formt daraus poröse Haufen, die sich in Folge von Sauerstoffaufnahme bald stark erhitzen. Durch diese Oxydation wird das Vorhandensein von Eisen- und Mangansulfuret mächtig befördert, die sich dabei in freien Schwefel und in Oxydhydrate umwandeln, diese Oxyde werden durch das Calciumsulfuret der Rückstände von Neuem geschwefelt und dann durch den Sauerstoff der Luft abermals oxydirt.

1) Rosenstiehl, Bullet. de la société industr. de Mulhouse 1867 Nov. et Déc. ; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 339.

Indem nun der freie Schwefel mit dem unlöslichen Schwefelcalcium sich verbindet, entsteht lösliches Polysulfuret und zugleich etwas Calciumhyposulfit. Nach 2—3 Tagen laugt man die Rückstände zum ersten Male aus, wodurch man an Polysulfuret reiche gelbe Laugen erhält. Nach geschehenem Auslaugen bildet man aus den Rückständen abermals Haufen und lässt sie einige Tage an der Luft liegen. Diesmal bildet sich mehr Hyposulfit als Polysulfuret. Man laugt abermals aus und hebt diese Lauge für sich auf. Der ausgelaugte Rückstand wird weggeworfen. Er nimmt nur $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein und enthält gegen 66 Proc. Gyps, 21 Proc. Kalk und $8\frac{1}{2}$ Proc. Metalloxyde;

β) Neutralisation der Chlorrückstände, Fällung des Schwefels. Die flüssigen Rückstände enthalten freie Salzsäure und freies Chlor, Eisenchlorid und Manganchlorür und werden durch Absetzenlassen geklärt. Hierauf versetzt man sie in entsprechender Menge mit den beiden gelben Laugen, so dass ein kleiner Ueberschuss von schwefliger Säure bemerklich ist. Der durch die Einwirkung der freien Säure auf das Polysulfuret herrührende Schwefelwasserstoff wird durch die aus dem Hyposulfit freiwerdende schweflige Säure sofort zersetzt. Wenn der ausgeschiedene Schwefel aus dem Gelblichweissen ins Graue übergeht, in Folge der Bildung von etwas Schwefeleisen, so erkennt man das Ende der Reaktion. Der Schwefel setzt sich schnell ab. Man sammelt ihn auf Filtern, wäscht ihn, presst ihn unter hydraulischen Pressen aus und verbrennt ihn nach dem Trocknen im Schwefelofen;

γ) Entfernung des Eisens aus den Flüssigkeiten. Darstellung von reinem Manganchlorür. Die durch vorstehende Operation neutralisirten Flüssigkeiten werden, wie oben beschrieben, mit den Sodarückständen zusammengebracht, bis alles Eisen daraus entfernt ist. Nach dem Klären pumpt man die Lauge in grosse Reservoirs;

δ) Fällung des Schwefelmangans. In diesen Reservoirs mischt man das Chlormangan mit der an Polysulfuret reichen Lauge. Es entsteht sofort ein fleischrother Niederschlag, aus einem Gemenge von 56 Proc. Schwefelmangan und 40 Proc. Schwefel bestehend. Die überstehende Flüssigkeit ist eine wasserhelle Chlorcalciumlösung, eine kleine Menge Hyposulfit enthaltend. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Abtropfenlassen auf heissen Platten getrocknet. Er wird im Schwefelofen geröstet und somit für die Schwefelsäurefabrikation verworthen;

ε) Der Rückstand vom Rösten des Schwefelmangans besteht nach einer Analyse von P. Hofmann aus 44,5 Proc. Manganvitriol, 18,9 Proc. Mangansuperoxyd und 36,6 Proc. Manganoxydul. Man mengt ihn mit Natronsalpeter und erhitzt das Gemenge im Schwefelofen. Die sich hierbei bildenden salpetrigen Dämpfe gehen in die

Bleikammer. Der Glührückstand ist ein Gemenge von Glaubersalz mit Manganoxyden, die 55 Proc. Mangansuperoxyd enthalten und nach dem Anlaugen des Glaubersalzes sowol in der Glasfabrikation, als auch zur Chlorentwicklung Verwendung finden.

Die Gesteungskosten des auf diese Weise regenerirten Schwefels belaufen sich auf 4—5 Frs. die 100 Kilogramm. Nach der ausführlichen Beschreibung des Regenerationsverfahrens in Dieuze von E. Kopp¹⁾, in welcher die Verdienste des Directors Buquet um die Regeneration hervorgehoben werden, das Verfahren Mond's hingegen abfällig kritisiert wird, regenerirt man in Dieuze gegenwärtig monatlich gegen 42,000 Kilogr. grauen Schwefel, wobei der in Form von geschwefeltem Schwefelmangan gewonnene Schwefel nicht mit gerechnet ist. Aus dem regenerirten Schwefel und den Schwefelmetallen wurde im II. Semester des Jahres 1867 787,352 Kilogr. Schwefelsäure von 66° B. dargestellt. Zu unserm grossen Bedauern fehlt uns der Raum, um E. Kopp's schöne Arbeit auch nur auszugsweise mitzuthellen. Dasselbe gilt von einer Abhandlung A. Oppenheim's²⁾ über die Wiedergewinnung von Schwefel und Mangansuperoxyd aus den Rückständen der Sodafabrik zu Dieuze³⁾.

A. W. Hofmann⁴⁾ fand, dass bei der Regeneration des Schwefels in gewissen Phasen der hier in Betracht kommenden Reaktionen sich oft sehr bedeutende Mengen von Wasserstoff-supersulfid von der Formel H_2S_2 bilden. Hofmann hat bei einem Besuche der chemischen Fabrik von Dieuze, wo der Schwefel in grossartigem Maassstabe regenerirt wird, viele Kilogramme dieser merkwürdigen Verbindung in Händen gehabt.

Schwefelkohlenstoff.

A. Commaille⁵⁾ schildert Millon's treffliches Verfahren der Reinigung des Schwefelkohlenstoffs⁶⁾. Um dem Schwe-

1) E. Kopp, La dénaturation et l'utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux à Dieuze. Paris 1868. (Siehe auch Monit. scientif. 1868 p. 241 u. 258.)

2) A. Oppenheim, Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1868 No. 19 p. 242 u. 248.

3) In der Fabrik zu Dieuze, welche seit kaum 30 Jahren arbeitet, wird der als Calciumsulfuret in den Sodarückständen nutzlos aufgespeicherte Schwefel auf Eine Million Thaler ($3\frac{3}{4}$ Million Franken) geschätzt!

4) A. W. Hofmann, Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft in Berlin 1868 p. 32.

5) A. Commaille, Monit. scientif. 1868 p. 601; Bulet. de la soc. chim. 1868 X p. 317; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1125; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 234.

6) Jahresbericht 1864 p. 163.

felkohlenstoff seinen unangenehmen Geruch zu benehmen, mischt ihn Millo n (französisches Patent) mit seinem halben Volumen Kalkmilch und destillirt ihn dann unter sehr behutsamer Erwärmung. Die Vorlagen etc. müssen sehr rein gehalten werden; denn wenn in ihnen etwas Schwefelkohlenstoff von einer früheren Operation zurückgeblieben ist, so erhält der frische Schwefelkohlenstoff dadurch einen sehr unangenehmen Geruch. Bei sorgsamer Destillation wird der Schwefelkohlenstoff fast geruchlos und behält höchstens einen ganz schwachen, etwas chloroformartigen Geruch, so dass er sehr gut anstatt Benzin zur Fleckenvertilgung benutzt werden kann. Der Kalk lässt sich auch durch andere Alkalien und sonstige Oxyde, z. B. Glätte, aber auch durch Metalle, wie Kupfer, Eisen und Zink, ersetzen; vermindern lässt sich der Geruch des Schwefelkohlenstoffs durch Umrühren mit Glätte oder verschiedenen anderen Oxyden und Metallen, und diese Art der Reinigung kann schon für verschiedene Zwecke genügen. Der geruchlos gemachte Schwefelkohlenstoff lässt sich schwer ohne Veränderung aufbewahren; er färbt sich, wird wieder riechend und lässt sich nicht ohne Rückstand verflüchtigen. Diese Veränderung lässt sich dadurch verhüten, dass man in die mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Flaschen Kupferdrehspäne bringt; auch Glätte, sowie andere Metalle, gekörnt oder in Form von Dreh- oder Feilspänen, üben eine schützende Wirkung aus.

Sodafabrikation.

Adolph Ott¹⁾ (in New-York) theilt statistische Notizen über die *Pennsylvania Salt manufacturing Company* zu Natrona (23 Meilen von Pittsburgh entfernt), die grösste chemische Fabrik der Vereinigten Staaten, mit. Die Fabrik producirt jährlich 480 Tonnen (à 20 Ctr.) Aetznatron. Der dazu dienende Kryolith wird direct aus Grönland bezogen. Der monatliche Verbrauch hiervon beträgt 4000 Centner. Das bei der Kryolithzersetzung auftretende Natron-Aluminat wird zum Theil unter dem Namen „*Natrona refined Saponifier*“ als concentrirte Lauge für die Seifenfabrikation verkauft²⁾.

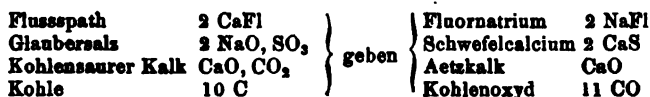
Auch Evan T. Ellis³⁾ macht Mittheilungen über die nämliche Fabrik (siehe *Alaum*).

1) Adolph Ott, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 340.

2) Vergl. die Vorschläge von Cambacères, Jahresbericht 1855 p. 401.

3) Evan T. Ellis, Chemic. News 1868 XVII p. 173; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 339; Polyt. Centralbl. 1868 p. 987.

Nach den (sehr der Beachtung werthen) Versuchen von J. Jean¹⁾ kann man durch Zusammenschmelzen von Flussspath, kohlensaurem Kalk, Glaubersalz und Kohle durch Auslaugen der geschmolzenen Masse Fluornatrium erhalten, welches entweder durch Aetzkalk oder (nach Weldon) durch Behandeln mit überhitzten Wasserdämpfen in Aetznatron übergeführt wird. Der Process verläuft in folgender Weise:



Swager²⁾ will Soda aus Kochsalz darstellen, indem er letzteres mit Chloraluminium verbindet und das Doppelsalz von Al₂Cl₃ und 3 Na Cl durch überhitzte Wasserdämpfe zersetzt, wobei Salzsäure entsteht, die man verdichtet, und Thonerde-Natron, welches durch Kohlensäure in Soda und Thonerde zerlegt wird. Die abgeschiedene Thonerde dient zur Bildung neuer Mengen von Chloraluminium etc. etc.

C. Kessler's Verfahren der Sodafabrikation³⁾ ist J. M. Gattmann⁴⁾ (aus New-York) für England patentirt worden. (Auch als Gattmann'sches Verfahren wird es Leblanc's Sodaprocess nicht verdrängen können. D. Red.)

Hargreaves⁵⁾ sucht (wie Seite 84 angegeben) Roheisen zu Stahl oder Stabeisen mittelst Kali- oder Natronsalpeter umzuwandeln. Die hierbei fallenden Stahlschlacken und Stahlcinders will er durch Auslaugen mit Wasser und Behandeln der Flüssigkeit mit Kohlensäure auf kohlensaures Natron (oder kohlensaures Kali) verarbeiten.

Die Fabrikation von Soda *direct* aus Kochsalz durch Zersetzung desselben mit zweifach kohlensaurem Ammoniak, worauf schon im Jahre 1838 Hemming, Dyar, Grey und Harrison⁶⁾ ein Patent nahmen, wurde von Türck⁷⁾ und von

1) J. Jean, Compt. rend. LXVI p. 801 u. 918; Monit. scientif. 1868 p. 897; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 325.

2) Swager, Annales du Génie civil, 1868 Juillet p. 637; Monit. scientif. 1868 p. 838; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 335; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1469.

3) Jahresbericht 1867 p. 185.

4) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 498.

5) Hargreaves, Mechanic's Magazine 1868 March p. 186; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 193.

6) R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig 1866 p. 17.

7) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1861 Tom I p. 235.

Schloesing und E. Rolland¹⁾ im Jahre 1854 zum Gegenstand von Patenten gemacht und von den beiden letztgenannten in die Praxis eingeführt²⁾. Obgleich die Fabrikation der interessanten Methode aufgehört hat, haben doch Schloesing und E. Rolland³⁾ ihr Verfahren in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben. Im Eingange derselben ist mitgetheilt, dass sich im Jahre 1855 eine Gesellschaft zum eventuellen Betriebe des erwähnten Fabrikationsverfahrens bildete. Diese Gesellschaft gründete in Puteaux bei Paris eine Versuchsfabrik, in welcher Schloesing und Rolland das neue Verfahren zwei Jahre lang betrieben, und dabei die beste Art der Ausführung und die Ergebnisse desselben festzustellen suchten. In derselben wurden in den ersten 14 Monaten 1720 Ctr., in den letzten 10 Monaten 4600 Ctr. kohlen-saures Natron nach dem neuen Verfahren dargestellt. Zu Anfang des Jahres 1858 waren die Genannten über alle Hauptpunkte im Klaren; aber ihre Versuche waren kostspielig gewesen, das zusammengeschossene Capital war verbraucht, und die Fabrik zu Puteaux, welche auch lediglich als Versuchsanstalt errichtet war, konnte nach ihrer Lage und Einrichtung nicht wohlfeil genug produciren, um rentabel zu sein, weshalb man sie eingehen liess. Schloesing und Rolland sind jedoch der Ansicht, dass das neue Verfahren früher oder später in der Soda-Industrie zur Anwendung gelangen, und dass es bei den Consumenten, welche ein reines Sodasalz verlangen, sichern Absatz finden werde. Dieselben geben nun in ihrer Abhandlung eine ausführliche Beschreibung der Methoden und Apparate, welche sie bei der Ausführung des neuen Verfahrens als die zweckmässigsten erkannt haben. Da ihre Abhandlung zu lang ist, als dass wir sie in unserem Berichte mittheilen könnten, so beschränken wir uns darauf, Diejenigen, welche sich für den Gegenstand interessiren, auf die genannte Quelle zu verweisen. Es sei nur bemerkt, dass zu 100 Kil. kohlen-saurem Natron (wasserfrei) erforderlich waren:

Kochsalz	180 Kilogr.,
oder gesättigte Soole	5,57 Hektoliter,
Kalkstein	135 Kilogr.,
Ammoniak	82 "
Steinkohle	128,3 "
Koks	72 "

(Vielleicht ist das Verfahren (wegen der grösseren Löslichkeit des

1) Jahresbericht 1855 p. 60.

2) Vergl. Heeren's kritische Arbeit über obiges Verfahren, Jahresbericht 1858 p. 97.

3) Annal. de chimie et de phys. 1868 (4) XIV p. 5—63.

Kalibicarbonates in modificirter Gestalt) anwendbar zur Fabrikation von Potaſche aus Chlorkalium. D. Red.)

Hargreaves¹⁾ reinigt die Steinkohlen, die zur Reduktion des Sulfates bei Leblanc's Process dienen, um die beigemengten Substanzen (Schwefelkies, Alaunschiefer etc.), die auf den Betrieb einen störenden Einfluss ausüben, zu entfernen, durch Aufbereiten der frisch geförderten Kohle (vorzugsweise Kleinkohle) in einer Lösung von schwefelsaurem Natron oder Schwefelnatrium, die ein solches spec. Gewicht besitzt, dass die Kohle in derselben schwimmt, während die schweren Verunreinigungen zu Boden sinken. Auch zur Reinigung der Steinkohle, welche bei der Glasfabrikation mit dem Glaubersalze benutzt werden soll, schlägt Hargreaves sein Verfahren vor.

A. Ungerer²⁾ (in Pforzheim) will in der Sodafabrikation den hier und da zur Zersetzung des Sulfates vorgeschlagenen Aetzbaryt³⁾ durch Aetzstrontian ersetzen. Seine Methode ist im Wesentlichen folgende: Wird in eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak eine dem letzteren äquivalente Menge Kochsalz eingetragen und einige Zeit gekocht, so zersetzen sich die Salze gegenseitig, es scheidet sich ziemlich wasserfreies schwefelsaures Natron ab, welches ausgeschöpft werden kann; ebenso scheidet sich der grösste Theil des Salmiaks beim Erkalten aus, die Mutterlauge lässt beim Eindampfen wieder schwefelsaures Natron fallen und hat die Trennung dieser Salze keine Schwierigkeit. Löst man nun das schwefelsaure Natron in Wasser und zersetzt solches mit kaustischem Strontian, so erhält man eine sehr reine Aetznatronlösung, welche sich von dem schwefelsauren Strontian leicht trennen lässt. Der erhaltene Salmiak kann mittelst kohlen-saurem Kalk in kohlen-saures Ammoniak verwandelt werden, oder man scheidet das Ammoniak mit Aetzkalk ab und leitet Kohlensäure dazu. Mit dem erhaltenen kohlen-sauren Ammoniak kann durch Digestion in der Wärme der schwefelsaure Strontian und schwefelsaures Ammoniak umgesetzt werden. Der kohlen-saure Strontian wird mit Kohle gemischt und unter Durchleitung von Wasserdampf im Flammofen geglüht, bis er seine Kohlensäure abgegeben hat, was leicht von statten geht. Es wird somit immer wieder schwefelsaures Ammoniak und Strontiumoxyd erzeugt, und ist an Rohmaterial nur

1) Hargreaves, *Mechanic's Magazine* 1866 Aug. p. 125; *Dingl. Journ.* CX C p. 76; *Chem. Centralbl.* 1868 p. 1057.

2) A. Ungerer, *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 140; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 X Août p. 169; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 842; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 155; *Deutsche Industriezeit.* 1866 p. 195.

3) R. Wagner, *Regesten der Sodafabrikation*, Leipzig 1866 p. 50.

Kochsalz und Kalk nöthig, abgesehen von Fabrikationsverlusten an Strontian u. s. w. Wenn auch die Salzsäure als solche nicht gewonnen wird, so findet doch das abfallende Chlorcalcium mannigfache Verwendung und kommt das Verfahren wesentlich billiger als das Leblanc'sche, wenn man bedenkt, dass ein sehr reines Aetznatron erhalten wird, welches durch Carbonisiren in Soda verwandelt werden kann. Die Zersetzung des schwefelsauren Strontians findet zwar nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, vollständig statt, sondern es bleiben einige Procente schwefelsaures Salz unzersetzt, so dass die Natronlauge etwas schwefelhaltig wird, wenn man das in dem Aetzstrontian enthaltene Schwefelstrontium nicht zersetzt oder durch Krystallisation entfernt, was jedoch in der Hauptsache weniger ausmacht, da der Schwefelgehalt des Aetznatrons für die Zwecke der Verseifung nicht hindert und bei der Darstellung von Soda in der Mutterlauge bleibt, welche in diesem Falle weit leichter zu verarbeiten ist, als die bei dem Leblanc'schen Verfahren erhaltene.

Die Verwendung des Strontians hat vor dem Baryt voraus, dass sich schwefelsaurer Strontian durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak in Strontiancarbonat überführen lässt und letzteres die Kohlensäure weit leichter abgibt als Barytcarbonat. Strontianit sei auch kaum theurer als Witherit. In des Verf.'s Fabrik angestellte Versuche gaben gute Resultate.

S. Schapringer¹⁾ macht Mittheilungen über ungarische Soda. Der Verbrauch von künstlicher Soda, herstammend aus den Fabriken Oesterreichs, des Zollvereins und Englands, gewinnt in Ungarn, in Folge der gesteigerten wirthschaftlichen Entwicklung, Hebung der Industrie und Besserung der Verkehrsverhältnisse, immer mehr an Ausdehnung, so dass sie nicht nur die Potasche an ihren Produktionsstätten, den entlegensten Karpathenwaldthälern, verdrängt, sondern auch die natürliche ungarische Soda — deren Gewinnung ehemals dem speciell ungarischen Bedarf an diesem Alkali (zu den berühmten Szegediner und Debrecziner Seifen etc.) vollkommen genügte, so dass noch ein Export ermöglicht war — der Art in zweite Linie stellt, dass der Verkehr darin im Verhältniss nur noch ein untergeordneter genannt werden kann. Wenn nichtsdestoweniger Posten von diesem Artikel auf dem Pesther Platze vorkommen, so liegt die Ursache davon sicher weniger in der guten Qualität oder in dem niedrigen Preise dieser Sodagattung, als vielmehr in dem Umstande, dass die kleinen Consumenten meistens in vollkommener Unkenntniss über die Zusammensetzung derselben sich befinden. Obwol eine ein-

1) S. Schapringer, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 495; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1467; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 416.

fache Bestimmung des alkalimetrischen Grades für allgemeine Zwecke vollkommen genügen würde, hat der Verf. doch die vollständige Analyse zweier Muster von natürlicher ungarischer Soda, aus der Gegend von Kalocsa an der Donau stammend, welche er sich von einem Pesther Commissionshause verschaffte, ausgeführt, deren Resultate wir hier folgen lassen.

a) *Rohe Soda.*

(Nussgrösse, leicht zerreibliche Stücke von gelblichweisser Farbe.)

Kohlensaures Natron	28,87
Chlornatrium	31,00
Schwefelsaures Natron	0,13
Kohlensaurer Kalk	0,39
Thon und Sand	0,41
Wasser	39,04
Verlust	0,16
	<hr/> 100,00

b) *Calcinierte Soda.*

(Weisses Pulver mit einem Stich ins Graue.)

Kohlensaures Natron	40,25
Chlornatrium	53,93
Schwefelsaures Natron	0,45
Kohlensaurer Kalk	1,54
Thon und Sand	1,45
Wasser	2,09
Verlust	0,29
	<hr/> 100,00

Es scheint demnach a) das Produkt einer unvollkommenen Refination zu sein, indem das gesammelte Rohprodukt in Wasser aufgelöst, die Lösung abgeklärt und eingedampft, und das herausgefallene Sodasalz an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme abtrocknen gelassen wurde. Die Entstehungsweise der Sorte b) aus a) erhellt aus ihrer Bezeichnung. Dass man es hier nicht etwa mit Gemengen aus künstlicher Soda mit Kochsalz zu thun hat, erkennt man aus der vollkommenen Abwesenheit von Aetznatron und Schwefelnatrium, sowie daraus, dass Glaubersalz nur in geringen Mengen darin enthalten ist.

Die Zusammensetzung von französischer raffinirter Soda ist nach den Analysen von Tissandier¹⁾ folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.
Feuchtigkeit	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06
Chlornatrium	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99
Schwefelsaures Natron	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35
Kohlensaures Natron	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

1) Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 979.

Die Aetznatron haltigen Sodasorten haben nach Tissandier folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.
Feuchtigkeit	2,10	1,50	2,48	1,38
Unlösliches	0,12	0,11	0,21	0,09
Chlornatrium	4,32	2,43	3,50	4,11
Schwefelsaures Natron .	8,80	1,62	2,15	2,50
Kohlensaures Natron .	82,47	88,09	84,54	81,67
Aetznatron	2,11	6,25	7,12	10,25
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die aus Kryolith erhaltene calcinirte Soda — Kryolithsoda¹⁾ ergab in vier Mustern aus vier verschiedenen Fabriken

	1.	2.	3.	4.
Feuchtigkeit	2,06	3,28	4,61	0,89
Kohlensaures Natron .	88,97	95,20	91,68	93,22

Die neben Kalisalpeter aus Chilisalpeter gewonnene calcinirte Soda ergab:

	1.	2.	3.
Feuchtigkeit	3,24	3,01	2,86
Kohlensaures Natron	94,35	96,88	93,73

Die aus der Schlempekohle erhaltene Soda (Rübensoda) enthält stets 1—2 Proc. kohlensaures Kali, Chlorkalium und schwefelsaures Kali.

G. Tissandier²⁾ analysirte Proben von Aetznatron aus französischen und englischen Fabriken mit folgenden Resultaten:

a) *Französisches Aetznatron.*

	1.	2.	3.
Wasser	4,38	3,31	3,71
Chlornatrium	11,32	12,22	3,90
Schwefelsaures Natron	3,41	2,00	2,60
Kohlensaures Natron	5,58	9,82	3,69
Aetznatron (NaO, HO)	75,21	72,65	86,10
	100,00	100,00	100,00
Natron (NaO) in Proc.	58,10	56,30	66,67

ß) *Englisches Aetznatron.*

	4.	5.	6.
Wasser	0,59	0,68	1,11
Chlornatrium	7,23	6,89	5,60
Schwefelsaures Natron	1,00	1,32	2,10
Kohlensaures Natron	3,45	3,68	5,48
Aetznatron (NaO, HO)	87,73	87,50	85,71
	100,00	100,00	100,00
Natron (NaO) in Proc.	68,00	67,80	66,42

1) R. Wagner, Chem. Fabrikindustrie; Leipzig 1868 p. 325.

2) G. Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 909.

Hinsichtlich G. Lunge's Arbeit¹⁾ über die Condensation der Salzsäure in den Sodafabriken siehe *Salzsäure*.

E. Saloschin²⁾ sucht das Glaubersalz in der Färberei (siehe diese) anzuwenden.

Le Rique de Moncy³⁾ behauptet in dem künstlichen zweifach kohlensauren Natron stets organisirte Fermente gefunden zu haben.

P. J. Havrez⁴⁾ (in Verviers) hatte in Paris 1867 unter dem Namen *Lessiveur méthodique* einen Auslaugeapparat ausgestellt, welcher zunächst zum Auslaugen von Rohsoda, von Rohsalpeter und Holzasche bestimmt ist, aber wol auch zum Extrahiren von gerösteten Erzen, Farbhölzern etc., kurz überhaupt zur Bereitung concentrirter Lösungen verwendet werden kann. Der Apparat besteht aus einer Reihe von cylinderförmigen Trögen von $\frac{1}{2}$ — 1 Meter Höhe und 1 — 3 Meter Durchmesser. In der Mitte eines solchen Troges (Cylinders) befindet sich eine Röhre als Axe, von welcher aus der Cylinder durch Scheidewände in zwölf Sektoren getheilt ist, deren je zwei zusammen gehören und mit einander am Cyllinderrande durch Röhren verbunden sind, so dass der Cylinder eigentlich in sechs Doppelzellen abgetheilt erscheint. Die mittlere Röhre (Axe) ist an ihrem oberen Ende mit einem eigenthümlichen, in sechs Doppelfächer abgetheilten Hahn versehen. Je ein Doppelfach dieses Hahnes steht mit je zwei Sektoren dieses Troges in Verbindung, während jedesmal zwei der Sektoren des Troges von dieser Verbindung mit dem Hahne ausgeschlossen sind. Beim Auslaugen tritt das Wasser durch diesen Hahn ein, und während die von der Verbindung ausgeschlossenen zwei Sektoren gereinigt und frisch gefüllt werden, fließt das Wasser durch den Hahn in den ersten Sector des Troges ein, in welchem die schon grösstentheils ausgelaugte Substanz sich befindet, welche bereits $\frac{5}{4}$ Stunden lang mit Extractionsflüssigkeit beisammen war, durchdringt diese Substanz von oben nach unten, tritt von unten in den zweiten Sector und durchdringt hier die Substanz, welche ebenfalls

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 290—322.

2) E. Saloschin, Musterzeit. 1868 No. 1 p. 3; Bullet. de la soc. chim. 1868 Mai p. 409; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 164; Polyt. Centralblatt 1868 p. 636; Polyt. Notizbl. 1868 p. 88; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 45.

3) Le Rique de Moncy, Monit. scientif. 1868 p. 263.

4) Nach dem Berichte von Prof. Alex. Bauer in Wien über die 51. Classe der Pariser Ausstellung im Oesterreich. Ausstellungsberichte; Bd. III p. 256. (Vergl. ferner G. de Claubry's Gutachten über den Apparat von Havrez, Bullet. de la société d'encouragement 1867 p. 485; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 376.)

schon $\frac{5}{4}$ Stunden lang extrahirt wurde, von unten nach oben. Nun tritt die Flüssigkeit durch den erwähnten mittleren Hahn in den zweiten Doppelsector, um dort mit Substanz in Berührung zu kommen, die schon $\frac{4}{4}$ Stunden dem Extractionsproceß ausgesetzt war, durchdringt wieder den ersten Theil des Doppelsectors von oben nach unten, den zweiten von unten nach oben, tritt dann in den dritten Doppelsector zur Substanz, die seit $\frac{3}{4}$ Stunden der Extraction ausgesetzt war u. s. w., bis die Flüssigkeit im fünften Sector $\frac{1}{4}$ Stunde lang extrahirend wirkt und völlig gesättigt durch den Hahn aus dem Apparat austritt. Gleichzeitig wird der sechste Doppelsector, der bis nun durch die Construction des Mittelhahnes ausgeschlossen war, neu mit Substanz gefüllt. Durch eine Sechstelwendung des Hahnes wird nun dieser Theil des Apparates in den Gang der Operation einbezogen und der erste Sector, welcher eine bereits seit $\frac{6}{4}$ Stunden, also völlig ausgelaugte Substanz enthält, ausgeschlossen und neu beschickt, um nach Verlauf einer neuen $\frac{1}{4}$ Stunde nunmehr als neu beschickter sechster Sector in den Gang der Operation einbezogen zu werden. (Ein solcher Apparat von 3 Meter Durchmesser und 1 Meter Höhe kostet bei Jospier (*rue Jonfosse*) in Lüttich 1500 Francs per Trog.)

Perret¹⁾ liess sich (für Frankreich) einen Etagenofen für die Fabrikation von Soda patentiren, der in Hinsicht auf Brennstoffersparniss das Mögliche leisten soll. Die veröffentlichte Patentbeschreibung ist unvollständig.

In seinem Ausstellungsberichte über die Sodafabrikation giebt Balard²⁾ Details über den bereits 1862³⁾ empfohlenen Sodaofen mit Drehherd.

Die Grösse der Sodaproduktion in Europa ist gegenwärtig⁴⁾ ungefähr folgende:

Grossbritannien	4,860,000 Centner,
Frankreich	2,160,000 "
Zollverein	1,320,000 "
Uebrige Länder	1,300,000 "
	<hr/> 9,640,000 Centner.

1) Perret, *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 341.

2) *Rapports du Jury international*, Paris 1868 VII p. 37.

3) *Jahresbericht* 1863 p. 216.

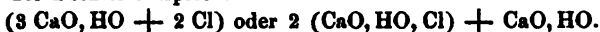
4) R. Wagner, *Technologische Studien in Paris 1867*; Leipzig 1868 p. 72.

Chlor und Salzsäure.

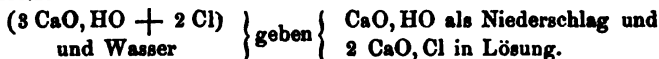
Das Jahr 1868 hat eine Reihe werthvoller Arbeiten über den Chlorkalk gebracht, so von J. Kolb in Amiens, Riche, Bobierre und Scheurer-Kestner, die unsere Kenntnisse bezüglich der Constitution dieser Verbindung um einen merklichen Schritt vorwärts gebracht haben, wenngleich noch viel zu thun übrig bleibt. Die Hauptresultate dieser Arbeiten giebt nachstehendes Referat.

Bekanntlich lässt sich der Chlorkalk ansehen 1) als Chlorid des Calciumoxydes $\text{CaO} + \text{Cl}$; 2) als Calciumbioxyd CaO_2 , in welchem die Hälfte des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist; 3) als eine Verbindung von Chlorcalcium mit Wasserstoffsuperoxyd $\text{CaCl} + \text{HO}_2$ oder endlich 4) als eine Ozonverbindung $\text{CaCl} + \text{O}$. Die Versuche von Balard¹⁾ und von Gay-Lussac²⁾ haben zu der Formel $2 \text{CaO}, \text{Cl} = \text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$ geführt, die von den meisten Chemikern adoptirt wurde. Fresenius³⁾ glaubte jedoch in Folge seiner Versuche annehmen zu müssen, dass der Chlorkalk (d. h. der feste) ein Gemenge sei von 1 Aequiv. CaO, ClO mit 1 Aequiv. basischem Chlorcalcium von der Formel $\text{CaCl}, 2 \text{CaO} + 4 \text{HO}$. Alle diese Anschauungen stimmen darin überein, dass die bleichende Verbindung auf Zusatz aller Säuren, auch der schwächsten, Chlor entwickelt.

Aus den Studien J. Kolb's⁴⁾ über den Chlorkalk folgt, dass der chlorreichste Chlorkalk, welchen der Verf. erhalten konnte, 123^o chlorometrische Grade (entsprechend 38,72 Proc. Chlor) zeigte, was genau der Formel entspricht:



Durch Wasser wird trockner Chlorkalk nach folgender Gleichung zersetzt:



Die wahre Constitution des in Wasser gelösten Chlorkalkes ist demnach (nach J. Kolb) die von Balard angegebene: $2 \text{CaO}, \text{Cl} = \text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$. Denn hat man reinen Chlorkalk, so erhält man

1) Balard, Annal. de chimie et de phys. (2) LVII p. 225; Journ. f. prakt. Chemie IV p. 153; Dingl. Journ. LV p. 358.

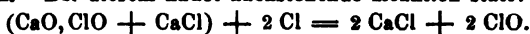
2) Gay-Lussac, Annal. de chim. et de phys. (3) V p. 273; Annal. der Chemie u. Pharm. XLIII p. 143; Journ. f. prakt. Chemie XXVII p. 1.

3) Jahresbericht 1861 p. 178.

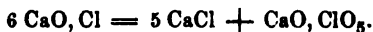
4) J. Kolb, Annal. de chimie et de phys. XII p. 266; Journ. de pharm. (4) VI p. 350; Compt. rend. LXV p. 530; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 82; Journ. f. prakt. Chemie CIV p. 246; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 55; Schweizer polyt. Zeitschrift 1868 p. 75; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 55; Chem. Centralbl. 1868 p. 737; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 89.

durch Untersuchung seiner verdünnten Lösung vollkommen übereinstimmende Resultate mit der der concentrirten Lösung. Ist der Chlorkalk bloss eine Verbindung von Kalk und Chlor (CaO) Cl , und nimmt man anstatt einer verdünnten eine gesättigte Lösung, so muss diese Uebereinstimmung stets stattfinden. Ist dagegen der Chlorkalk ein Gemenge von unterchlorigsaurem Kalk und Chlорcalcium, so muss sich das Wasser mit jedem dieser beiden Bestandtheile für sich sättigen, und da beide einen verschiedenen Grad von Löslichkeit besitzen, so müssen die durch jede der beiden Methoden der Analyse aufgefundenen Chlormengen von einander abweichen. Dies ist auch wirklich der Fall; die gesättigte Flüssigkeit enthält einen bedeutenden Ueberschuss von Chlорcalcium. Wenn die Zusammensetzung des flüssigen Chlorkalks durch die Formel $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$ ausgedrückt werden muss, so darf man daraus nicht sogleich folgern, dass dies bezüglich des trockenen Chlorkalk gleichfalls gilt. Es ist sehr möglich, dass letzterer eine Verbindung von Kalk und Chlor ist, welche sich erst in Berührung mit Wasser spaltet. Dieser Vorgang hat in der Chemie viele seines Gleichen und in der That zeigt weiter unten der Verf., dass die so verschiedene Einwirkung der Kohlensäure auf den trockenen und auf den flüssigen Chlorkalk diese letztere Annahme zu bestätigen scheint.

Das Chlor hat auf trockenen Chlorkalk bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung; anders aber verhält es sich mit dem flüssigen Chlorkalk. Bei diesem findet nachstehende Reaktion statt:



Die frei gewordene unterchlorige Säure bleibt in der Flüssigkeit gelöst zurück. Durch Einwirkung der Wärme wird der trockene Chlorkalk in Kalkchlorat umgewandelt, entsprechend der bekannten Gleichung:



Diese Reaktion erfordert nicht nur Wärme zu ihrem Zustandekommen, sondern in ihrem Gefolge entwickelt sich auch Wärme und daraus wird erklärlich, weshalb sich die Umwandlung von einem Molekül zum andern durch die ganze Masse des Chlorkalks hindurch fortpflanzt. Der trockene Chlorkalk wird bei seiner Umwandlung zu Chlorat teigartig; er giebt Wasser ab, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:



Der flüssige Chlorkalk wird durch die Wärme weit weniger leicht zersetzt; oft kann man ihn mehrere Stunden lang kochen, ohne dass er sich verändert.

Die Belichtung durch die Sonnenstrahlen ist von nur geringer Einwirkung auf trockenen Chlorkalk; der flüssige hingegen wird in

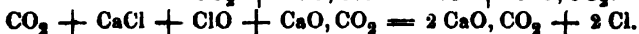
chlorigsauren Kalk umgeändert, wahrscheinlich dem Ausdrucke entsprechend:



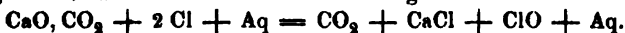
Demnach ist es möglich, dass die Belichtung beim Bleichen der Gewebe auf letztere eine ganz besondere Einwirkung ausübt.

Der allgemeinen Annahme nach wirken selbst die schwächsten Säuren der Art auf den Chlorkalk, dass sie Chlor daraus frei machen.

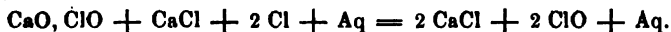
Hat man folglich $2 \text{CO}_2 + \text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl}$, so wird nach dieser Annahme:



Mit dieser Erklärung wird die Stabilität des Chlorcalciums vollständig preisgegeben und angenommen, dass dasselbe durch ClO zersetzt wird zu CaO und Cl. Um das Irrige dieser Hypothese zu zeigen, braucht man nur nachzuweisen, dass CaCl und ClO neben einander bestehen können, ohne auf einander zu reagiren. Einen ersten Beweis hierfür liefert das Verfahren von Williamson zur Darstellung von ClO, welches auf die nachstehende Gleichung basirt ist:



Die von Kolb beobachtete Reaktion zwischen flüssigem Chlorkalk und Chlor liefert dafür einen zweiten Beweis:



Die *Einwirkung der Säuren auf Chlorkalk* hat der Verf. eingehend untersucht und fasst die Ergebnisse seiner Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

1) alle Säuren verdrängen im flüssigen Chlorkalk die unterchlorige Säure;

2) damit hört ihre Wirkung auf, wenn nicht die frei gewordene unterchlorige Säure mit Chlorwasserstoffsäure oder einer oxydirbaren Säure in Berührung kommt;

3) trifft die frei gewordene unterchlorige Säure mit Chlorwasserstoffsäure oder einer oxydirbaren Säure zusammen, so erfolgt Entwicklung von Chlor;

4) in keinem Falle übt die unterchlorige Säure eine Wirkung auf das Chlorcalcium aus.

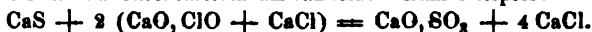
Vollständig ausgetrocknete Kohlensäure und vollkommen trockener Chlorkalk geben:



An freier, also mehr oder weniger feuchter Luft verhält sich aber der trockene Chlorkalk wie der flüssige Chlorkalk und entwickelt nur unterchlorige Säure:



Die oxydirbaren Salze oxydiren sich auf Kosten des Chlorkalks, indem sie ihn zu Chlorcalcium umwandeln. Zum Beispiel:



Gespinnste und Gewebe können mit Chlorkalk in Folge einer analogen Reaktion ohne Beihülfe von Säure gebleicht werden. Der Chlorkalk oxydirt die harzige Substanz und wandelt sich zu Chlorcalcium um. Die Operation gelingt in geschlossenen luftfreien Gefäßen vollkommen, ohne dass eine Gasentwicklung stattfindet. In einer späteren Mittheilung beabsichtigt der Verf. die Resultate seiner Untersuchungen über die Einwirkungen des für sich oder mit Säuren angewendeten Chlorkalks auf die Gespinnste und Gewebe zu veröffentlichen.

Ueber den nämlichen Gegenstand hat ferner A. Riche¹⁾ eine Untersuchung angestellt, deren Ergebnisse folgende sind: Im Jahre 1835 hat Balard in einer Arbeit nachgewiesen, dass die durch Einwirkung des Chlors auf Kali-, Natron- und Kalklösungen dargestellten bleichenden Verbindungen die Eigenschaften der unterchlorigsauren Salze besitzen, weshalb er sie als Verbindungen gleicher Aequivalente von Hypochlorid mit Chlorid derselben Basis betrachtet. Andere Chemiker sehen sie als Oxychlorüre, als Verbindungen von Wasserstoffsuperoxyd mit Alkalichloriden an etc.

1866 unternahm es der Verf. vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die direkt dargestellten unterchlorigsauren Salze und auf die als Bleichmittel angewendeten Chlorüre anzustellen, wobei er dieselben Resultate erhielt; die von Balard aufgestellte Theorie hat sich auch in diesem Falle als richtig bewährt.

Die Lösungen der in Rede stehenden Verbindungen wurden in Kölbchen mit flachem Boden, von 150 Kubikcentimeter Inhalt, den Sonnenstrahlen ausgesetzt. In jeden Kolben wurden nur 180 Kubikcent. Flüssigkeit gebracht, so dass letztere mit dem Pfropfen nicht in Berührung kam; das sich entwickelnde Gas wurde mittels eines gekrümmten Glasrohres, welches bis in den oberen Theil einer mit Wasser gefüllten Glasglocke hinaufreichte, in letzterer aufgefangen und jeden zweiten oder dritten Tag gemessen, nachdem das vorhandene Chlor durch eine Kalilösung absorbirt worden war, so dass man nur mit dem frei gewordenen Sauerstoff zu thun hatte. Der folgende Versuch währte vom 26. August bis zum 23. September. Die unterchlorige Säure wurde dargestellt, indem man das Produkt der Ein-

1) A. Riche, *Compt. rend.* LXV p. 59; *Monit. scientif.* 1867 p. 893; *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 157; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 59; *Schweizer polyt. Zeitschrift* 1868 p. 76; *Zeitschrift für Chemie* 1868 p. 90; *Chem. Centralbl.* 1868 p. 739.

wirkung von trockenem Chlorgas auf gelbes, in einem Kältgemische stehendes Quecksilberoxyd, in kaltem Wasser sammelte. Von dieser Säure wurde eine constante Menge genommen und, in einem Kältgemische stehend, mit wandelbaren Mengen Kali von bekanntem Titre versetzt, so dass die Unterchlorigsäure in verschiedenen Graden gesättigt wurde.

a) Säure in solcher Menge, dass das Kali zur Hälfte gesättigt wurde, entwickelte	Sauerstoffgas. 374,0 Kubikcent.
b) Säure in solcher Menge, dass das Kali zu drei Viertel gesättigt wurde, entwickelte	334,0 "
c) Säure in solcher Menge, dass das Kali gänzlich gesättigt wurde, entwickelte	294,5 "
d) Säure in solcher Menge, dass das Kali zu einem Viertel übersättigt wurde, entwickelte	280,0 "

Da sich gegen diese Versuche einwenden liess, dass die der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzten Lösungen keineswegs gleiche Dichtigkeit hatten, so stellte der Verf. eine zweite Reihe von Versuchen an, bei welchen die Menge des Kalis constant, die der unterchlorigen Säure aber wandelbar war. Uebrigens wurde, wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe, mit Wasser so verdünnt, dass zu allen Versuchen ein gleiches Flüssigkeitsvolumen verwendet wurde. So stellte der Verf. in dem hier vorliegenden Falle 240 Kubikcentim. dar mit 120 Kubikcentim. Unterchlorigsäure- und 50 Kubikcentim. Kalilösung (d. i. mit den zur Bereitung von neutralem Salze erforderlichen Mengen), nebst destillirtem Wasser. Zur Darstellung des sauren Salzes nahm er 50 Kubikcentim. Kalilösung und 180 Kubikcentim. unterchloriger Säure, und für das basische Salz 50 Kubikcentim. Kalilösung und nur 60 Kubikcentim. Säure.

	Sauerstoff.
130 Kubikcent. der basischen Verbindung entwickelten	251,5 Kubikcent.
130 " " neutralen " "	304,0 "
130 " " sauren " "	355,0 "

Demnach ist in dem ersten Falle, wo die Menge der unterchlorigen Säure ein Drittel von der im letzten Falle angewendeten beträgt, das Volum des entwickelten Sauerstoffes viel grösser als das Drittel von 355, und das Gleiche ist bezüglich der zweiten Verbindung gegenüber der dritten der Fall. Daraus schliesst der Verf., dass bei den Unterchlorigsäuresalzen eine um so grössere Sauerstoffmenge verbunden wird, je basischer die Verbindung ist.

Die als Bleichmittel angewendeten Chlorüre verhalten sich ebenso. Zur Darstellung dieser Salze wurde dieselbe Kalilösung wie bei den vorhergehenden Versuchen angewendet und mit der zur Erzeugung eines neutralen Bleichsalzes hinreichenden Quantität Chlor, in Form eines Gasstromes, behandelt. Gleiche Mengen dieser Kali-

lösung wurden mit solchen Gewichtsmengen von Chlor behandelt, dass dadurch Chlorüre von verschiedenen, aber bekannten Sättigungsgraden entstanden, und diese wurden dann auf gleiche Volumina verdünnt. Die Resultate waren die im Nachstehenden angegebenen:

	Sauerstoff.
Die zur Hälfte mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	135,0 Kubikcent.
Die zu drei Vierteln mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	141,0 "
Die neutrale mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	139,0 "
Die übersättigte mit Chlor gesättigte Verbindung entwickelte	104,0 "

Die erste dieser Flüssigkeiten enthielt die aus nur 4,105 Grm. Mangansuperoxyd entwickelte Chlormenge; dass in der vierten vorhandene Chlor dagegen entsprach einer Bestimmung von 12,15 Grm. Demnach verhalten sich die bleichenden Chlorüre wie die Hypochlorite: je basischer sie sind, eine desto grössere Sauerstoffmenge entwickeln sie. Um das Chlor in diesen Flüssigkeiten bestimmen zu können, ohne die Bestimmung des Sauerstoffs zu behindern, stellte er neben den zu letzterem Zwecke dienenden Apparaten die entsprechende Anzahl von Flaschen auf, welche dieselben Flüssigkeiten enthielten, und prüfte deren Inhalt auf seinen Chlorgehalt in dem Zeitpunkt, wo der Sauerstoff bestimmt wurde. Am ersten Tage, zur Zeit der Darstellung der Unterchlorigsäuresalze, bot die chlorometrische Probe etwas Besonderes nicht dar, d. h. die arsenige Säure war vor dem Eintritte der Entfärbung des Indigo's vollständig oxydirt. An den folgenden Tagen hingegen brachte ein Tropfen der chlorhaltigen Flüssigkeit, ja selbst ein Viertelstropfen derselben, die Entfärbung des Indigo's hervor. Demnach untersuchte der Verf. die arsenige Säure in der Flüssigkeit und fand, dass dieselbe nicht im Geringsten oxydirt worden war, wie dies bei Anwendung einer Lösung von chloriger Säure der Fall sein würde. Ueberdies färbt sich die Flüssigkeit, wenn sie mit einer Säure versetzt wird, stark gelb und verbreitet einen Geruch nach chloriger Säure, welcher von dem der andern Sauerstoffverbindungen des Chlors ganz verschieden ist. Die unmittelbar dargestellten Hypochlorite zersetzen sich folglich in derselben Weise wie die bleichenden Chlorüre, und zwar nicht zu Chlor und Sauerstoff, von dem ein Theil frei wird und der andere Chlorsäure bildet, sondern zu einem die Eigenschaften der chlorigen Säure zeigenden Körper.

Der käufliche Chlorkalk ergab dem Verf. ganz dieselben Resultate. Am 27. August stellte er 180 Kubikcentim. einer Lösung von aus dem Handel bezogenen Chlorkalke, von welcher 1,7 Kubikcentim. zur Oxydation von 10 Kubikcentim. normal arseniger Säure erforderlich waren, in die Sonne. Am Abend des folgenden Tages hatten sich 30 Kubikcentim. Sauerstoff entwickelt, und schon ein

halber Tropfen der Flüssigkeit entfärbte die 10 Kubikcentim. der gefärbten Arsenigsäure. Am 5. September hatten sich 77,5 Kubikcentim. Sauerstoff gesammelt und anstatt eines halben Tropfens waren für den gedachten Zweck zwei bis drei Tropfen der Lösung nöthig. Am 16. September hatten sich 94,5 Kubikcentim Sauerstoff entwickelt; eine weitere Entwicklung von diesem Gase war nicht zu bemerken und die Entfärbungsfähigkeit war fast gleich Null geworden.

Wie aus dem (vorstehenden) Aufsatze von Kolb folgt, hat dieser Chemiker durch seine wichtigen Untersuchungen nachgewiesen, dass Chlorkalk, der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt, chlorigsauren Kalk giebt. Dies veranlasste den Verf., die vorstehenden Beobachtungen schon jetzt mitzutheilen; seine Untersuchungen über die im Handel vorkommende Javelische Lauge, über die Darstellung der chlorigen Säure und über die Erzeugung des Ozons und seiner Verbindungen sind noch nicht abgeschlossen.

A. Bobierre¹⁾ findet sich durch obige Mittheilungen zu nachstehenden Bemerkungen veranlasst: Was zunächst den trockenen Chlorkalk anbetrifft, mit dessen Darstellung er sich besonders im Jahre 1845 beschäftigte, so finden sich in seinem Laboratorium-Buch folgende Thatsachen verzeichnet:

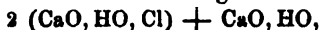
1) Es ist nicht gleichgültig, wie Kolb meint, ob man über Chlorkalk im Maximum der Sättigung, d. h. von 123 bis 125 Chlorometergraden, überflüssiges Chlor leitet. Er beobachtete, wie viele andere Fabrikanten, dass in Folge der Einwirkung von überschüssigem Chlor der Gehalt des Produktes vermindert und dass diese Veränderung des Bleichpräparates durch eine geringe Temperaturerhöhung begünstigt wird.

2) Bei der Darstellung von trockenem Chlorkalk ist eine geringe Temperaturerhöhung, durch welche die Entstehung von chloresaurom Kalk und Chlorcalcium erleichtert wird, wohl zu vermeiden; bei einer während der Absorption des Chlors stattfindenden Temperaturerhöhung wird *ein beträchtlicher Antheil vom Hydratwasser des Kalkes verdrängt*, und nach Berzelius' Angabe muss man es vermeiden, dass die Temperatur 18° C. erreicht. Um die Temperatur zu vermindern, hatte sich der Verf. kreisförmige Apparate construiert, in denen die absorbirende Substanz durch vier, aus verbleietem Eisen angefertigte und rechtwinklig sich kreuzende Rechen zertheilt und am Zusammenballen zu dickeren Massen verhindert war. Mittelst dieser

1) A. Bobierre, Compt. rend. LXV p. 803; Monit. scientif. 1867 p. 1062; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 172; Bullet. de la société d'encouragement 1868 p. 46; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 158; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 78; Chem. Centralbl. 1868 p. 740.

Einrichtung hat er jedoch die erwarteten Resultate nicht erzielt, dagegen erhielt er bei Beobachtung der einfachen Vorsichtsmaassregeln, das Kalkhydrat nur in dünnen Schichten anzuwenden, einen Chlorkalk von der gewünschten Qualität.

3) Bei einer grossen Anzahl chlorometrischer Prüfungen, welche der Verf. mehrere Jahre hindurch auszuführen hatte, überzeugte er sich, dass Chlorkalk, dessen Gehalt mehr als ungefähr 110 Chlorometergrade beträgt, bei Berührung im Wasser im Probirmöser Erscheinungen darbietet, welche durch einen besonderen chemischen Vorgang verursacht werden müssen. In diesem Falle nimmt nämlich die Masse, wenn nicht zu viel Wasser zugegen ist, eine teigartige Consistenz an und erhitzt sich. Verf. würde glauben, dass, wie Kolb meint, die blosse Verbindung des Chlors mit dem Kalkhydrate beim Kontakte mit Wasser sich spalte. Wenn indessen, wie dieser Chemiker behauptet, das Glied CaO, HO der Zusammensetzung



welche er dem Chlorkalk von 128 Chlorometergraden vindicirt, nicht entzogen werden kann, wie lässt sich dann die Verdrängung eines bedeutenden Antheils HO des Hydrats erklären, falls bei der Fabrikation der Chlorstrom in Gegenwart dieses Hydrats fortdauert? Hinsichtlich dieses Punktes würde weitere Aufklärung wünschenswerth sein.

4) Bei seinen chlorometrischen Proben arbeitete der Verf. vor einem Fenster, welches Vormittags von den Sonnenstrahlen reichlich getroffen wurde, und beobachtete häufig, dass in seinen graduirten Gefässen sich viele Blasen von Sauerstoffgas entwickelten. Ebenso bemerkte er bald, dass er bei Wiederholung der Titrirungen mit Chlorkalklösungen, welche belichtet wurden, Zahlen erhielt, welche offenbar falsch waren. Verf. führt hier einige derartige Resultate vom December 1845 an:

Am 2. December wurde der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt ein Liter Chlorkalklösung von Titre	109°
Am 3. December Vormittags, bei der Temperatur von $+ 12^{\circ} \text{C.}$, zeigte die Lösung nach der Belichtung	208°
Am 4. December Vormittags, bei der Temperatur von $+ 10^{\circ} \text{C.}$, zeigte die Lösung nach der Belichtung	400°
Am 5. December Vormittags, bei der Temperatur von $+ 9,5^{\circ} \text{C.}$, zeigte die Lösung nach der Belichtung	998°
Am 6. December Vormittags, bei der Temperatur von $+ 9,5^{\circ} \text{C.}$, zeigte die Lösung nach der Belichtung	1000°

Am 7. December wurde eine der Flaschen, mit einer Chlorkalklösung von $111,0$ angefüllt, an das belichtete Fenster gestellt; am 8. Dec. war der Titre der Lösung auf 293° gestiegen und der charakteristische Geruch der Substanz zeigte sich bedeutend verändert. Selbstverständlich fielen die Differenzen im Titre mit einer beträchtlichen Sauerstoffentwicklung zusammen.

Um die Erscheinungen zu ermitteln, welche die der Einwirkung des Sonnenlichts *entzogene* chlorhaltige Flüssigkeit zeigt, füllte der Verf. zwei Flaschen mit Chlorkalklösung von 100⁰, stellte die eine derselben am 10. December 1845 in die Nähe des Fensters und schloss die andere in eine aus Weissblech bestehende Büchse ein. Am 12. zeigte die belichtete Flüssigkeit beim Probiren mit Gay-Lussac's Lösung von arseniger Säure, 101⁰, die der Einwirkung des Lichtes entzogene dagegen ihren ursprünglichen Gehalt von 100⁰. Als der Verf. die letztere der Einwirkung des zerstreuten Lichtes aussetzte, stieg ihr Titre sehr langsam; allein er beobachtete, dass, wenn man, nach der Entfernung des schwefelsauren Indigo's, einen neuen Antheil dieses Reagens zusetzt, die Flüssigkeit sich im gegebenen Falle wieder blau färbt; überdiess war der Geruch dieser Flüssigkeit, gleich dem der belichteten Lösung, von dem einer normalen Chlorkalklösung sehr verschieden. Ferner setzte der Verf. trockenen Chlorkalk einerseits der Einwirkung des Sonnenlichtes, andererseits der der Luft aus und machte, im Widerspruch mit Kolb's Annahme, die Beobachtung, dass das Präparat in Folge der Belichtung sich veränderte, zwar langsam, aber doch in solchem Grade, dass es einen zu hohen Titre zeigt. Die in Folge der Einwirkung feuchter und kohlen-säurereicher Luft auftretende Veränderung ist complicirter und er bemerkte, dass pulverförmiger Chlorkalk von 100⁰, vier Tage lang der Luft ausgesetzt, feucht wurde und nur noch 90⁰ zeigte, wogegen er, mit einer dünnen Schicht Kalkhydrat bedeckt, die sich nach und nach in kohlensauren Kalk umwandelte, im Verlauf derselben Zeit nichts verlor.

Als der Verf. im Begriffe war, die Resultate dieser Beobachtungen der Oeffentlichkeit zu übergeben, kam ihm der erste Band der *Chimie élémentaire* von Dupasquier in die Hände; aus diesem Buche ersah er, dass Vautier bereits im Sommer 1840 in der Fabrik von Etienne und Jalabert in Lyon dieselben Thatsachen beobachtet hatte wie er; der Verf. ersah ferner, dass Vautier diese Beobachtungen dem wissenschaftlichen Congresse bei dessen im Jahre 1844 zu Lyon abgehaltenen Sitzung mitgetheilt hatte; er erfuhr endlich, dass Caron, Bleicher zu Beauvais, Gay-Lussac von analogen Beobachtungen Mittheilung gemacht und der berühmte Chemiker diese Erscheinungen als eine Fehlerquelle bei Anwendung seines chlorometrischen Verfahrens erklärt hat. Nach Gay-Lussac's Ansicht „würde sich das unterchlorigsaure Alkali in Folge der Einwirkung der Sonnenstrahlen in Hypochlorat (ClO_2) verwandeln, welches durch den Sauerstoff seiner Säure auf Farbstoffe zu reagiren vermag, auf die arsenige Säure hingegen einen oxydirenden Einfluss nicht ausübt.“ Wie es nun auch mit dieser Umwandlung beschaffen sein mag, sei es,

dass Chlor zu chloriger Säure wird oder dass, wie Gay-Lussac annahm, Unterchlorsäure entsteht, so wurde die Hauptsache, nämlich die Bildung einer zwar den Indigo entfärbenden, auf die arsenige Säure jedoch nicht oxydirend wirkenden Sauerstoff-Verbindung im Jahre 1841 in Lyon und Beauvais von Vautier und Caron, im Jahre 1845 in Nantes von dem Verf. und im Jahre 1855 in Paris von Fordos und Gélis nachgewiesen.

Endlich fügt Scheurer-Kestner¹⁾ seine Beobachtungen hinzu: Der Zweck derselben war eine genauere Bestimmung der während der Einwirkung des Chlors auf das Kalkhydrat in der Masse eintretenden Temperaturerhöhung, sowie des Einflusses dieser Temperaturerhöhung auf den chlorometrischen Gehalt des erzielten Produktes. Er sagt: Zu diesem Behufe liess er sich einen quadratischen Kasten von 50 Centimeter Seite und 10 Centimeter Höhe construiren, welcher oben und an einer seiner Seiten offen und an einer der geschlossenen Seitenwände mit 8 Oeffnungen zur Aufnahme von Thermometern versehen war. Die angewandten 8 Thermometer waren Maximumthermometer nach dem Walferdin'schen System. Die Kasten wurden sorgfältig mit Kalkhydrat gefüllt, dessen Wassergehalt vorher bestimmt worden war. Dann wurden die Thermometer so in die erwähnten Oeffnungen eingesetzt, dass die Kugel eines jeden derselben in einer andern Schicht des Kalkhydrats sich befand, dass sie demnach die im Verlauf der Operation in jeder Schicht erreichte Maximaltemperatur angaben. Der in dieser Weise vorgerichtete Kasten wurde in eine Chlorkalkkammer eingesetzt, so dass er rings von Kalkhydrat umgeben war. Die Hydratschicht, welche er enthielt, befand sich daher in den Umständen, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren der Chlorkalkfabrikation obwalten. Nach Beendigung der Operation ward der Kasten aus der Chlorkammer entfernt; sein Inhalt wurde sehr genau in acht horizontale, der Stellung der Thermometerkugeln entsprechende Schichten getheilt; letztere wurden einzeln auf ihren chlorometrischen Gehalt geprüft und die von den Thermometern angegebene Maximaltemperatur einer jeden Schicht notirt. Die erhaltenen Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

1) Scheurer-Kestner, Compt. rend. LXV p. 894; Monit. scientif. 1867 p. 1078; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 159; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 161; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 79; Chem. Centralblatt 1868 p. 741.

Nummer des Versuches.	Datum des Ver- suches.	Dicker ganzen Schicht.	1. Schicht.		2. Schicht.		3. Schicht.		4. Schicht.		5. Schicht.		6. Schicht.		7. Schicht.		8. Schicht.	
			Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.	Maximaltemperatur.	Chlorometergade.
Nr. 1. Ober- fläche etwas feucht	1865. 18. Sept.		49,5°	108	50,0°	114	?	114	52,0°	116	53,0°	118	?	110	89,0°	0		
Nr. 2. Ebenso	22.	60	24,0	104	24,0	105	24,5°	114	24,5	116	53,2	116	53,2°	118				
Nr. 3. Ober- fläche trocken	26. "	100	55,0	114			55,2	116			49,6	118			44,0	120	41,0°	0
Nr. 4. Ebenso	30. "	100	30,0	118			30,0	120			45,0	125			50,0	126	39,0	0
Nr. 5. Ebenso	7. Oct.	100	49,0	112	50,2	116	52,0	120			40,0	45	?	0	41,5	0	37,5	0

Bemerkung. Bei den beiden ersten Versuchen enthielt das Kalkhydrat überschüssiges Wasser; zu den drei letzten Versuchen war Kalkmonohydrat verwendet worden.

Die höchste Temperatur, welche die Masse — und zwar bei dem Versuche Nr. 3 — erreichte, betrug 55,2°. Ungeachtet dieser beträchtlichen Temperaturerhöhung war das erhaltene Produkt doch von sehr guter Qualität, denn der chlorometrische Gehalt der Schicht, welche diesem hohen Temperaturgrade ausgesetzt gewesen war, betrug 116°. Es ist nicht klar, wesshalb bei manchen Versuchen die höchste Temperatur sich in den oberen Schichten erzeugt, während bei anderen Versuchen die umgekehrte Erscheinung stattfindet und die unteren Schichten sich am stärksten erhitzen. Bei allen Versuchen wurde das Chlorgas bei seinem Eintritte in den Apparat so abgekühlt, dass seine Temperatur nur um wenige Grade höher war, als die der umgebenden Atmosphäre. Die beobachtete Temperaturerhöhung ist Folge der Verbindung des Chlors mit dem Kalkhydrat; sie steht zu der Zuströmungsgeschwindigkeit des Gases in geradem Verhältnisse. Leitet man Chlor in eine Flasche, deren Boden mit einer Schicht Kalkhydrat bedeckt ist, so dass das Gas in grossem Ueberschusse zuströmt, so erhitzt sich das Hydrat rasch auf 80°, ja selbst auf 90° C.; aber das auf diese Weise erhaltene Produkt ist bereits in einem Zustande beginnender Zersetzung begriffen, da es die mit Indigo geläuterte Arsenigsäurelösung grün färbt und sie entfärbt, bevor die Arsenigsäure vollständig oxydirt worden ist. Diese Versuche bewiesen demnach, dass die Temperatur, wenn auch eine zu starke Wärmeentwicklung vermieden werden muss und deshalb das Gas nur mit mässiger Geschwindigkeit zuströmen darf, doch ohne Nachtheil bis auf etwa 55° C. steigen kann. Es ergibt sich aus der vorstehenden Tabelle sogar, dass der höchste Chlorgehalt nur in den am heissesten gewordenen Schichten erreicht worden ist, so dass allem Anscheine nach die Absorption des Chlors durch eine gewisse Temperaturerhöhung befördert wird. Andererseits wird der chlorometrische Gehalt des Produktes durch überschüssig zuströmendes Chlor herabgedrückt, sobald er sein Maximum erreicht hat, selbst wenn eine zu hohe Steigerung der Temperatur nicht stattfindet. Dies ergibt sich aus den Versuchsergebnissen unzweideutig. Die oberen Schichten des Produktes, welche mit dem Gase in unmittelbarer Berührung waren und somit die chlorreichsten gewesen sein müssten, zeigten constant einen geringeren Chlorgehalt als die unmittelbar unter ihnen befindlichen Schichten. Der Chlorkalk der oberen Schichten entfärbt den Indigo wie ein theilweise zersetztes Präparat, und zur genauen Bestimmung seines Gehaltes muss man so lange von neuem Indigolösung hinzufügen, bis die Entfärbung bleibend wird. Gewöhnlich wird die Indigolösung, wenn der Chlorkalk jene Eigenschaft zeigt, erst grün, bevor sie sich entfärbt, was nicht stattfindet, wenn man mit Chlorkalk von guter Qualität zu thun hat. In jenem Falle beobachtet man auch blosse Entfärbung, während die

vom Probiren eines Chlorkalks von gewöhnlicher Qualität herrührende Flüssigkeit gelb wird, sobald die Oxydation der Arsenigsäure beendigt ist.

Die vorstehenden Versuche wurden, wie schon bemerkt, mit Kalkhydrat ausgeführt, dessen Wassergehalt vorher bestimmt worden war; das zu den ersten beiden Versuchen — deren Produkt an der Oberfläche ein wenig feucht war — benutzte Hydrat enthielt einen geringen Wasserüberschuss, wokingegen der Verf. zu den drei übrigen Versuchen Kalkmonohydrat verwendete. Dadurch wird die Beobachtung Bobierre's bestätigt, dass während der Absorption des Chlors *eine beträchtliche Menge des Hydratwassers verdrängt wird*; indessen findet eine solche Verdrängung nur dann statt, wenn das Hydrat zu stark gewässert ist.

Bei weiteren Untersuchungen über den chlorometrischen Gehalt der verschiedenen Schichten des unter den angegebenen Verhältnissen dargestellten Chlorkalks zeigte die obere Schicht *stets* einen geringeren Gehalt als die unmittelbar unter ihr liegenden Schichten. Bei sieben verschiedenen, zu diesem Zwecke angestellten Versuchen erhielt der Verf. folgende Resultate:

Nummer und Datum des Versuches	Chlorometrischer Gehalt der	
	1. Schicht.	2. Schicht.
Nr. 1. 1865 5. August . . .	108	118
" 2. " 7. " . . .	110	122
" 3. " 8. " . . .	118	122
" 4. " 9. " . . .	120	128
" 5. " 10. " . . .	114	122
" 6. " 11. " . . .	113	124
" 7. " 12. " . . .	110	124

Offenbar kann dieser geringere Gehalt der oberen Schichten theilweise von dem bei der Darstellung des Hydrats der unteren Schichten angewendeten Wasserüberschusse herrühren; indessen ist die Gehaltsminderung oft zu bedeutend, um dieser Ursache allein zugeschrieben werden zu können.

In einer ausführlichen Arbeit über die Prüfung der Rohmaterialien und der verschiedenen Produkte der Sodafabrikation bespricht G. Lunge¹⁾ auch die Prüfung des Chlorkalkes, zu der er sich ausschliesslich der Penot'schen Methode mit arsenigsaurem Natron, mit Jodstärkepapier als Indicator, meist auch mit der

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXVI p. 205; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 256, 261; Chem. Centralbl. 1868 p. 1074; Deutsche Industriezeit. 1867 p. 463.

Mohr'schen Modification der Zurücktitrirung mit Jodlösung bedient. Die Wagner'sche Methode, mit unterschweifigsaurem Natron ¹⁾ ist zwar ebenso genau und giebt bei richtiger Ausführung mit der Penot'schen ganz übereinstimmende Resultate; aber es ist doch eine grosse Annehmlichkeit, mit einer alkalischen Lösung arbeiten zu können, zumal da man bei Wagner's Verfahren im Ansäuern vorsichtig sein muss. Auf der andern Seite erkennt man bei Wagner's Verfahren den Endpunkt mit grösster Schärfe in der Flüssigkeit selbst, ohne weitem Indicator. Lunge hat aber gefunden, dass man den Indicator des Penot'schen Verfahrens sehr vereinfachen kann. Wie Mohr richtig angiebt, ist feuchtes Jodkaliumstärkepapier an sich empfindlicher als trocknes und ausserdem verdirbt das letztere sehr schnell. Es ist immerhin eine kleine Mühe, sich feuchtes Papier jedesmal frisch zu bereiten. Die auf feuchtem Probirpapier entstandenen Jodflecke verschwinden aber sehr schnell, wenn das Papier der Luft ausgesetzt bleibt, meist nach 24 Stunden, wenn sie nicht sehr stark waren. Man kann also dasselbe Papier immer wieder gebrauchen und es wird durch das Probiren selbst immer feucht gehalten. In Lunge's Laboratorium wird ein kreisförmiges Stück Papier auf einem Porcellantiegel-Deckel von 3" Durchmesser ausgebreitet, seit mehr als $\frac{3}{4}$ Jahren benutzt und hat schon zu mehreren hundert Chlorkalkbestimmungen gedient, ohne anscheinend verschlechtert zu sein und ohne mehr Mühe zu verursachen, als dass man es aus der es vor Staub schützenden Schublade herausnehmen muss. — Die Wagner'sche Methode ist etwas kostspieliger durch den Verbrauch an Jodkalium; zwar kann man nach Wagner dieselbe Flüssigkeit drei oder vier Mal verwenden; dies wird aber in der Praxis durch die grosse Verdünnung sehr erschwert oder unmöglich gemacht. Unter allen Umständen empfiehlt es sich sehr, diese Methode hin und wieder neben der Penot'schen anzuwenden, um die Haltbarkeit der Arsenlösung zu prüfen; gerade auf diesem Wege fand Lunge Mohr's Beobachtung vollkommen bestätigt, dass bei Anwendung vollkommen reiner arseniger Säure und Soda die Lösung ihren Titer unbegrenzt lange Zeit behält. Lunge bewahrt sie nicht einmal, wie man es vorgeschrieben findet, in kleinen Flaschen auf, welche nicht lange vorhalten, sondern in einer zwei Liter haltenden Flasche und fand, dass der letzte Rest in dieser unzählige Male geöffneten Flasche immer noch unverändert ist. Dieselbe Haltbarkeit fand Lunge bei Mohr's Stärkelösung (mit Kochsalz gesättigt), welche gleichfalls in einer nur theilweise gefüllten Flasche seit Jahren aufbewahrt wurde. — Merkwürdig ist es,

1) Jahresbericht 1859 p. 162; 1864 p. 182.

dass von fast allen Fabriken und Handelsanalytikern Englands weder Penot's noch Wagner's, sondern Graham-Otto's Verfahren angewendet wird. Otto selbst empfiehlt dasselbe nur in den Fällen, wo man bloß hin und wieder eine Chlorkalkbestimmung vorzunehmen hat und es sich deshalb nicht lohnt, Maassflüssigkeiten anzufertigen. Die Prüfung erfordert viel mehr Zeit und Mühe als die anderen Methoden und giebt nur bei sorgfältiger Ausführung richtige Resultate; wenn der Endpunkt überschritten ist, kann man nicht, wie bei den anderen Verfahren, mit Jodlösung zurückgehen, sondern muss von vorn anfangen u. s. w. Es ist einer der Fälle, wo aus blossem Sehlendrian und Unkenntniss der Chemiker eine Methode beibehalten wird, welche nicht nur weniger genau als die neueren ist, sondern viel mehr Zeit, Geschicklichkeit und Mühe erheischt. — In England wird jetzt aller Chlorkalk im Handel mit einer Minimalgarantie an bleichendem Chlor verkauft und in guten Fabriken bringt man ihn in der Regel mit 37 — 39 Proc. aus den Kammern. Es scheint nicht unnöthig, dies zu erwähnen, da in der letzten Auflage des ausgezeichneten Graham-Otto'schen Lehrbuches die Formel von Fresenius als wahrscheinlich angeführt ist, nach welcher der Chlorkalk nicht mehr als 32 Proc. enthalten kann und ausserdem eine Aeusserung von Graham citirt ist, nach welcher sich zwar ein Präparat von 40 Proc. darstellen lasse, aber unter Umständen, wie sie in der Praxis nicht vorkommen. Lunge bemerkt dagegen, dass er viele Tonnen Chlorkalk von 40 Proc. bleichendem Chlorkalk in den Handel habe gehen lassen. Absichtlich macht man ihn zwar nicht so stark, weil dies schon die äusserste Grenze ist, bis zu der man gehen kann; versucht man weiter zu gehen, so entsteht chlorsaurer Kalk und die chlorometrische Probe zeigt dann nur 20—25 Proc. Dies tritt besonders leicht ein, wenn Temperaturerhöhung und Feuchtigkeit zusammen wirken, z. B. im Sommer, und bei zu starkem Einblasen von Dampf in die Chlorblasen. Aber eine Waare von 37 — 39 Proc. ist verhältnissmässig ganz gut haltbar; nur muss man die Fässer nicht der Wärme (Sonnenschein) oder Nässe aussetzen. Eine Waare, welche mit 37 Proc. aus der Fabrik gegangen war, aber 48 Stunden unter öfteren Regengüssen auf dem Ladeplatze gelegen hatte, zeigte sich z. B. nach dieser Zeit nur 28 Proc. stark, so dass sie zurückgenommen werden musste. — Unbegreiflich ist eine Behauptung Odling's, dass man nicht Chlorcalcium im Chlorkalk annehmen könne, weil dieser nicht zerfliesslich sei. Schlechter, viel freien Kalk enthaltender Chlorkalk ist es freilich nicht; aber guter Chlorkalk wird, in kleinen Mengen der Luft ausgesetzt, schon nach Stunden feucht und klebrig.

Die hölzernen Horden, welche in den Bleichkammern der Einwirkung des Chlors ausgesetzt sind, werden nach Cl. Wink-

ler¹⁾ durch Bestreichen oder Tränken derselben mit Paraffin geschützt.

Die im vorigen Jahresbericht²⁾ bereits kurz geschilderte Methode der Darstellung von Chlor (und Sauerstoff) aus Chlorkupferverbindungen, ist nun ausführlicher beschrieben worden³⁾. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Nach den *Chemical News*⁴⁾ bereitet ein belgischer Chemiker Chlor auf folgende Weise (welche im Wesentlichen auf die bekannte Longmaid'sche Methode hinausläuft): Man stellt zunächst schwefelsaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$) durch directe Verbindung von Eisenoxyd mit Schwefelsäure dar, und mischt dann dieses Sulfat mit 3 Aequiv. Kochsalz oder einem andern Chlormetall. Durch Erhitzen des Gemenges in einem Strome trockner Luft giebt das Kochsalz allen Chlor ab.

W. Weldon's⁵⁾ Regenerationsverfahren des Braunsteins ist nun von E. Kopp⁶⁾ ausführlich beschrieben worden. Wir geben diese Schilderung in wortgetreuer Uebersetzung. Den Ausgangspunkt eines jeden Verfahrens zur Wiedergewinnung des zur Chlorfabrikation angewendeten Mangansuperoxydes bildet selbstverständlich der Rückstand, welcher nach der Entwicklung des Chlors aus Salzsäure mittels des Mangansuperoxyds in den Entwicklungs- oder Destillirgefässen verbleibt. Dieser Rückstand enthält, wenn natürliches Superoxyd (Braunstein) angewendet wurde, neben einer der aufgelösten Mangansuperoxydmenge äquivalenten Quantität Manganchlorür eine beträchtliche Menge freier Säure, sowie Eisenchlorür und andere Chlorverbindungen, da im Braunstein stets grössere oder geringere Mengen von fremdartigen Beimengungen vorkommen. Wird aber das künstliche, auf die sogleich näher zu erörternde Weise dargestellte Mangansuperoxyd verarbeitet, so enthalten jene flüssigen Rückstände fast gar nichts anderes als Manganchlorür, und das neue Verfahren besteht einfach darin, dass zunächst 1 Aeq. Kalk zugesetzt wird, ohne dass man den Rückstand aus der Retorte herausnimmt,

1) A. Winkler, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 79; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 163; Polyt. Centralbl. 1868 p. 777; Polyt. Notizbl. 1863 p. 95; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 320.

2) Jahresbericht 1867 p. 215.

3) Compt. rend. LXVI p. 349; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 194.

4) Chemic. News 1868 No. 464 p. 200; Mönit. scientif. 1868 p. 638.

5) Jahresbericht 1867 p. 190.

6) W. Weldon, Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 166; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 80 (in kurzem Auszuge Polyt. Notizbl. 1868 p. 224) und nochmals — bis — Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 120.

worauf dann in das aus Manganoxydul und Chlorcalcium bestehende Gemisch atmosphärische Luft eingepresst wird. Dadurch wird das weisse Oxydulhydrat rasch auf eine sehr dunkel gefärbte höhere Oxydationsstufe gebracht. Nachdem sich dieses Oxyd abgesetzt hat, wird die über ihm stehende Chlorcalciumlösung zum grössten Theile abgezogen, und jenes ist dann zur ferneren Behandlung mit Salzsäure behufs der Chlorentwicklung bereit. Bei dieser bildet sich wieder genau ebenso viel Manganchlorür, als vorher in Oxyd umgewandelt wurde. Diese Reihe von einfachen Operationen wird nun auf gleiche Weise wiederholt, und damit wird beliebig lange fortgefahren. Auf diese Art wird das Mangan in einem und demselben Gefässe einem beständigen Kreislaufe regelmässig wiederkehrender Umwandlungen unterworfen, insofern es zunächst aus Chlorür in Oxydul, aus Oxydul in ein höheres Oxyd, welches bei der Behandlung mit Salzsäure Chlor abzugeben vermag, und dann wieder in Chlorür umgewandelt wird, und so fort.

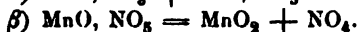
Was nun den Sauerstoffgehalt des durch das beschriebene Verfahren erzeugten Oxydes betrifft, so lässt sich eigentlich nur die Entstehung der Verbindung Mn_2O_3 (des Manganoxyds oder Sesquioxys) erwarten; allein es entsteht in der That eine sauerstoffreichere Verbindung. Die gedachte Verbindung Mn_2O_3 lässt sich in der Praxis — wenigstens vom Standpunkte des Chlorfabrikanten aus — als eine Menge oder als eine Verbindung von 1 Aeq. = 55,5 Proc. Superoxyd (MnO_2) mit 1 Aeq. oder etwa 45,5 Proc. Oxydul (MnO) betrachten. Das durch den angegebenen Process erhaltene Oxyd enthält dagegen meistens gegen 70 Proc. Superoxyd, also eine Quantität von dieser Oxydationsstufe, welche einer Verbindung von 3 Aeq. Superoxyd mit 2 Aeq. Oxydul entspricht.

Die sauerstoffreichsten natürlichen Manganoxyde (Braunsteine), welche den Chlorfabrikanten gewöhnlich zu Gebote stehen, enthalten ungefähr 70 Proc. Superoxyd; für die Praxis, wenigstens für die Chlorfabrikation, ist jedoch ein natürliches Oxyd, beziehungsweise Superoxyd, von weit geringerem Werthe als ein künstlich dargestelltes, bedeutend weniger Sauerstoff enthaltendes Oxyd. Der Grund davon ist der, dass ein dichtes, hartes, wasserfreies, natürliches Manganoxyd mit einem grossen Ueberschusse von Säure digerirt werden muss, um Chlor zu geben, so dass die Rückstände eine bedeutende Menge freier Säure enthalten, welche für die Praxis verloren ist, während ein frisch gefälltes künstliches Oxydhydrat, beziehungsweise Superoxydhydrat, da es in äusserst fein zertheiltem Zustande in der Retorte vorhanden ist, zu seiner Auflösung nur eines einzigen Säureäquivalentes bedarf, so dass ein durchaus keine freie Säure enthaltender Rückstand resultirt. Bei Anwendung eines 70 Proc. Superoxyd enthaltenden Braun-

steins ist es nur selten möglich, mehr als ein Sechstel des Chlorgehaltes der angewendeten Salzsäure im freien Zustand zu erhalten, wogegen ein künstlich dargestelltes Oxyd von weniger als 60 Proc. Gehalt ein volles Drittel des in der benutzten Salzsäure enthaltenen Chlors giebt, zwar mit weit geringerem Aufwande an Zeit, Arbeit und Brennmaterial, als das natürliche Oxyd bedarf, um die halbe Menge Chlor zu liefern. Somit wird dem Fabrikanten bei Anwendung des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens nicht allein die Ausgabe für den zur Fällung des Manganoxyduls nöthigen Kalk und für die zur Höheroxydation des Manganoxyduls erforderliche Arbeit vollständig ersetzt, sondern er erspart auch jedes sechste oder siebente Pfund seiner Produkte (Chlorkalk etc.), dessen Werth er bisher für den Ankauf von Braunstein zu verwenden hatte; überdiess — und dieser Punkt ist von nicht geringer Bedeutung — ermöglicht ihm das Verfahren die Erzeugung einer doppelten Quantität jener Produkte aus einer gegebenen Quantität Salzsäure.

Die ausserordentliche Einfachheit dieses Processes sichert demselben einen unbedingten Vorzug gegenüber anderen, zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen, mehr oder weniger complicirten und in Folge dessen nicht ohne grössere oder geringere Schwierigkeiten ausführbaren Methoden, die ausserdem kostspielige Apparate erheischen. Das Verfahren Weldon's ist daher jedenfalls bemerkenswerth, wenngleich sanguinische Hoffnungen auf dasselbe nicht gesetzt werden dürfen. (In neuester Zeit will Anton Leykauf in Nürnberg die manganhaltigen Chlorrückstände auf Nürnberger Violett — siehe *Manganpräparate* — verarbeiten. D. Red.)

Die Regeneration des Mangansuperoxydes (neben gleichzeitiger Schwefelregeneration) in den Sodafabriken ist von Rosenstiehl¹⁾ und von A. Oppenheim²⁾ beschrieben worden. Das aus den manganchlorürhaltigen Rückständen gefällte Schwefelmangan wird geröstet. Die zurückbleibende Asche besteht aus Mangavitriol, Mangansuperoxyd und Manganoxydul. Sie wird mit Natronsalpeter gemengt und erhitzt. Es bildet sich dabei Glaubersalz und salpetersaures Manganoxydul, welches sofort in Mangansuperoxyd und in Untersalpetersäure zerfällt:



Der Rückstand ist als Sauerstoffquelle dem Braunstein gleichwerthig,

1) Rosenstiehl, Jahresbericht 1868 p. 196.

2) A. Oppenheim, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, 1868 No. 19 p. 247.

während das Freisein von Eisen seinen Werth bedeutend darüber hinaus erhöht.

Max Schaffner¹⁾ theilt der Redaktion des Jahresberichtes (unterm 12. December 1868) brieflich mit, in welcher Weise er die manganhaltigen Rückstände von der Chlorentwicklung verwerthe. Wie Seite 192 angegeben wurde, befindet sich in der ausgefallten Schwefellauge Chlorcalcium und Chlormangan. Das letztere wird mit Kalk gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen in einem Flammofen calcinirt. Man erhält ein eisenhaltiges Mangan-oxyd-Oxydul, welches beim Hohofenprocess als Zuschlag dient. Das Eisen erhält hierdurch einen gewissen Mangangehalt, der es zum Bessemerprocess geeignet macht. (Schaffner führt ein Beispiel eines Hohofens an, dessen Produkt, bevor man obiges Manganpräparat setzte, zur Darstellung von Bessemerstahl nicht geeignet war.)

P. W. Hofmann²⁾ (in Dieuze) veröffentlicht ein Verfahren zur Darstellung reiner Salzsäure. Für verschiedene technische Zwecke ist es sehr erwünscht, Salzsäure zu haben, die sowol von Schwefelsäure als auch von Chlor und Eisen frei ist. Verf. glaubte zuerst dieselbe darstellen zu können, indem er die Condensationsgefässe, welche zur Gewinnung im Grossen dienen, etwas abänderte. In Dieuze wie in vielen anderen chemischen Fabriken condensirt man die Salzsäure in Flaschen von ca. 200 Liter Inhalt, von denen an jedem Ofen etwa 60 angebracht sind. Diese Flaschen stehen unter einander in doppelter Verbindung: nämlich oben um das Gas und in der Mitte um die Flüssigkeit circuliren zu lassen. Verf. unterbrach nun diese letztere Verbindung für die letzten 10 Flaschen, und füllte sie bis zu einem Drittheil ihres Inhalts mit destillirtem Wasser, in der Hoffnung, dass die ersten 50 Flaschen alle Verunreinigungen der Salzsäure zurückhalten würden. Des Verf.'s Erstaunen war gross, als er nach einigen Tagen bemerkte, dass gerade die letzten Flaschen die grössten Mengen Schwefelsäure enthielten. Später angestellte Versuche ergaben, dass wasserfreie Schwefelsäure, welche gasförmig über Wasser geleitet wird, von demselben nur mit Schwierigkeit absorhirt wird. Verf. musste sich deshalb zur fabrikmässigen Darstellung reiner Salzsäure nach einem anderen Wege umsehen. Er füllt zu diesem Zwecke ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Thonstöpsel bis auf ein Drittel seines Volums mit roher Salzsäure und lässt durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. hinzufließen. Es entweicht sofort Salzsäuregas, das in einer Woulf'schen

1) Max Schaffner, Originalmittheilung.

2) P. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin, 1869 p. 272.

Flasche gewaschen und in einem Gefäss mit destillirtem Wasser absorbirt wird. Die Salzsäureentwicklung ist sehr regelmässig und von geringer Wärmeentwicklung begleitet. Sie hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat. Die zu Grunde liegende Reaction besteht einfach darin, dass die concentrirte Schwefelsäure der Salzsäure Wasser entzieht und sie als Gas entwickelt. Da bei dieser Darstellungsweise kein anderer Verlust eintritt als derjenige, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure von 1,848 auf das spec. Gew. 1,566 veranlasst, so lassen sich die Kosten derselben leicht berechnen. Die verdünnte Schwefelsäure enthält nur 0,32 Proc. Salzsäure. Sie kann deshalb entweder concentrirt oder zur Fabrication von schwefelsaurem Natron benutzt werden. Die Kosten der Concentration einer Säure vom spec. Gew. 1,566 auf eine solche vom spec. Gew. 1,848 betragen 1 Franc für 100 Kilogr.; und da 100 Kilogr. Schwefelsäure 40 Kilogr. Salzsäure vom spec. Gew. 1,181 liefern, so beträgt der Kostenpreis der reinen Salzsäure somit nur 2,5 Frs. pro 100 Kilogr. mehr als der Werth der rohen Salzsäure.

G. Lunge¹⁾ hat eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht über die Condensation der Salzsäure in den Sodafabriken²⁾. Nach dreijährigem Bestehen von Lord Derby's *Alkali-Act*³⁾ habe sich ergeben, dass die vollständige Salzsäureverdichtung nicht nur möglich, sondern auch ausführbar ist.

Im ersten Jahre	betrug die Condensation	98,72 %	der Verlust	1,28 %	
„ zweiten „	„ „ „	99,11 %	„ „	0,88 %	
„ dritten „	„ „ „	99,27 %	„ „	0,73 %	

Der Regierungs-Commissair der chemischen Fabriken Englands, Angus Smith, giebt zu, dass etwas Salzsäure immer entweiche, ohne dass man dieselbe in Rechnung ziehen kann, und dass somit die oben angegebenen Zahlen nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch erheben können. Die Untersuchungsmethode, welche von den englischen Inspectoren angewendet wird, ist die, ein gewisses Quantum Luft aus dem Rohre oder Zugkanale anzusaugen, durch welchen die salzsäurehaltigen Gase aus dem Ofen entweichen, und darin den Betrag von Chlor zu bestimmen; ein gleiches Quantum wird aus dem Rohre angesaugt, welches aus dem Condensator nach dem Schornstein oder ins Freie führt, und durch Bestimmung des Chlors darin ermittelt, ob irgend welche Salzsäure und wie viel uncondensirt entweicht. Dabei

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 322; Chem. Centralbl 1868 p. 1059.

2) Vergl. die Arbeiten C. Schrader's Jahresbericht 1863 p. 252 und E. Kopp's Jahresbericht 1866 p. 174.

3) Jahresbericht 1866 p. 177; 1867 p. 189.

müssen nothwendigerweise diejenigen Mengen Salzsäure unbeachtet bleiben, welche aus dem gerösteten Glaubersalz entweichen, wenn dasselbe aus dem Calcinirofen ausgezogen wird; indessen kann man sicher mit Smith annehmen, dass der Verlust aus dieser Quelle nie 1 Proc. übersteigt. Er liesse sich ganz vermeiden, wenn man das Salz in gewölbte, mit dem Condensator communicirende Räume auszüge und darin völlig erkalten liesse. Man kann auch ohne dieses das Entweichen von Säuredämpfen aus dem frischen Sulfat fast ganz vermeiden, wenn man einen kleinen Kunstgriff anwendet, welchen Verf. in den englischen Fabriken meist beobachtet hat, nämlich das glühend aus dem Ofen gezogene, stark rauchende Salz sofort mit einigen Schaufeln voll kalten Sulfates zu bedecken. Wenn übrigens, wie es häufig geschieht, so viel Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes angewendet wird, dass sie überwiegt, so bestehen die aus der Salzmasse entweichenden Gase fast nur aus Schwefelsäure, und fallen nicht unter die Alkali-Acte. Eine andere Verlustquelle für Salzsäure ist die Undichtheit des Mauerwerkes in Muffelöfen, wodurch etwas Salzsäure, statt in den Condensator in den Schornstein gezogen werden kann; ja es soll vorgekommen sein, dass ein besonderer Kanal angelegt war, durch welchen ein Theil der Zersetzungsgase absichtlich in den Schornstein, statt in den Condensator, abgeleitet wurde. Man wird in Deutschland ein solches Verfahren, abgesehen von dessen moralischer Verwerflichkeit, auch in ökonomischer Beziehung für aller Vernunft ins Gesicht schlagend halten; aber es kommt in England unter besonderen localen Verhältnissen noch immer vor, dass man die condensirte Säure ganz oder theilweise weglaufen lassen muss, und dass mithin die Condensation eine Last, kein Vorthail ist. Wenn die Inspectoren einen solchen Fall vermuthen (welcher übrigens nur bei Muffelöfen, nie bei Flammöfen eintreten kann), so lassen sie ein Loch in den Schornstein bohren und untersuchen die Luft darin auf Salzsäure. So viel bleibt aber feststehend, dass selbst die Sodafabriken, welche in den Berichten mit „vollkommener Condensation“ figuriren, noch immer recht deutlich durch die Geruchsnerven wahrzunehmen sind. Freilich ist es oft schwer durch den Geruch zu entscheiden, wie viel von dem Sodafabriken-Geruche auf Salzsäure, und wie viel auf schweflige Säure, Chlor und Schwefelwasserstoff kommt, welche drei letzteren natürlich nicht zusammen vorkommen können, da sie sich gegenseitig zersetzen. Die Inspectoren haben sich aber nur mit der Salzsäure zu befassen, und dürfen vorläufig auf die anderen Gase keine Rücksicht nehmen; doch wird erwartet, dass bei Erneuerung der im Jahre 1869 erlöschenden Acte, auch auf die letztern Rücksicht genommen werden wird.

Wenn nun auch in Deutschland keine so speciellen gesetzlichen

Vorschriften zur Verhütung unvollständiger Condensation bestehen, wie in England, so liegt es doch im Interesse aller Sodafabrikanten, einerseits allen Grund zu Klagen von Seiten der Adjacenten zu beseitigen, und andererseits so wenig als möglich von ihrer Salzsäure zu verlieren. Der enorme Fortschritt, welchen die englischen Sodafabriken im ersten Jahre der Alkali-Acte gemacht haben, zeigt es, wie leicht der in Rede stehende Zweck zu erreichen ist, wenn man das Princip der Condensation richtig versteht. Dasselbe lässt sich auf drei Bedingungen zurückführen: hinreichende Wassermenge, grosse Berührungsfläche und hinreichende Abkühlung. Die Condensationseinrichtungen müssen wo möglich so construirt sein, dass die Zersetzungsgase nicht mehr Wasser zu vollständiger Condensation gebrauchen, als hinreicht, um noch starke Salzsäure zu geben, und dies wird eben theils durch grosse Berührungsflächen (z. B. die Koks in den Koksthürmen), theils durch Luftabkühlung erreicht. Namentlich die Wichtigkeit dieser letzten Bedingung hat sich in den letzten Jahren immer mehr und mehr herausgestellt. In dem dritten officiellen Berichte bemerkt Smith: „Die Abkühlung des Gases, bevor es in den Condensator tritt, ist ein äusserst wichtiger Punkt, so wichtig, dass man ihn den Schlüssel zu jeder guten Condensation nennen kann. Er verlangt die sorgfältigste Beachtung aller Sodafabrikanten.“ Aeussere Wasserkühlung der Condensationsapparate, wie sie in Deutschland und Frankreich schon seit längerer Zeit gebräuchlich ist, wird wol in keiner grossen englischen Fabrik angewendet, und ist auch überflüssig. Kaum braucht es wol erwähnt zu werden, dass der Condensationsapparat auch so einfach und so wenig reparaturbedürftig als möglich sein soll. Aus diesem Grunde werden in höchst wenigen englischen Sodafabriken Bonbonnes angewendet, deren Zahl bei den grösseren Fabriken viele Hunderte betragen müsste. Auch scheint es festzustehen, dass vollständige Condensation durch Bonbonnes allein, ohne Zuhülfenahme von Koksthürmen, nicht zu erreichen ist. Wol aber kann derselbe Nutzen, welchen Bonbonnes haben, nämlich die Darstellung reiner und starker Säure, und die gute Abkühlung der Gase durch Luftkühlung, auch durch einfachere und beständigere Apparate, nämlich steinerne Tröge, erreicht werden. Jedoch erzielten auch viele Fabriken eine gute Condensation mit Vernachlässigung mancher sehr zu empfehlender Vorsichtsmaassregeln. Verf. kennt eine Reihe von Fabriken, in welchen das Gas durch unterirdische Kanäle, ohne alle Steintröge u. dgl. direct in die Condensationsthürme geführt wird, und welche doch nahezu vollkommene Condensation erreichen. Aber dann müssen die Thürme grösseren Umfang und Höhe haben, als sonst. Diess würde noch nicht so viel zu sagen haben, wenn es nicht damit in Verbindung stünde, dass man dann weniger concentrirte und

mehr verdünnte Säure erhält, welche letztere nur selten vollkommen verwerthet werden kann. Ueberhaupt ist nach des Verf.'s Ansicht das System unterirdischer Gaskanäle mindestens bei Muffelöfen ganz zu verwerfen. Man baut sie mit Kalkmörtel, welchem etwas Salz zugemischt wird, und welcher dadurch allerdings bedeutend grössere Widerstandsfähigkeit gegen heisse und trockene Salzsäuredämpfe erhält; aber es erfolgt doch immer schon etwas Condensation selbst in diesen Kanälen, wodurch sie allmählich zerstört werden und enormen Säureverlust verursachen, welchen man häufig nicht eher als durch die zerstörende Wirkung der Säure auf nahe stehende Fundamente gewahrt. Verf. fand in einer Fabrik, welche einen solchen Kanal hatte, dass nahe an 40 Proc. Salzsäure darin verloren gingen; als er ihn aufbrechen liess, fand sich der ganze Boden mit Salzsäure durchdrungen. Zwar macht man um den Kanal herum einen Lehmschlag (*puddle*), aber dieser wird von der Säure selbst stark angegriffen. Es sind also entschieden nur oberirdische Leitungen von Fliessen oder weit einfacher von irdenen Röhren zu nehmen, worüber später ein Näheres. Gusseiserne Röhren lassen sich nur für die sehr heissen Gase aus Flammöfen anwenden; bekanntlich wirkt heisses und trockenes Salzsäuregas auf Gusseisen nur wenig ein.

Nur ganz kleine Fabriken zersetzen in England noch Kochsalz mit Schwefelsäure in Cylindern, wobei dann fast immer Bonbonnes zur Condensation verwendet werden. Die übergrosse Mehrzahl der englischen Fabriken lässt die erste Einwirkung in gusseisernen Schalen vor sich gehen, wobei etwa 70 Proc. der Salzsäure entweichen, und überträgt das breiartige Gemisch dann nach einem Calcinirofen, wo der Rest der Salzsäure entfernt wird. In einigen Lehrbüchern der chemischen Technologie findet sich eine Beschreibung eines passenden Ofens; jedoch wird nur sehr selten eine so grosse Charge, als dort erwähnt, gemacht, nämlich 16 Centner; weit gewöhnlicher beträgt die Charge 9 bis 11 Centner, und häufig nur 5 bis 6 Centner. Das hieraus entweichende Gas in Bonbonnes zu condensiren, ist nicht mehr zweckmässig; man wendete dazu zuerst enorm grosse Tröge aus mit Pech verkittetem Mauerwerk an, und, weil auch diess bei grösserem Umfange der Fabrikation zu unbequem und zugleich der Werth der Salzsäure zu gering war, baute man die Schornsteine so hoch, dass, wie man meinte, die Säuredämpfe sich mit einer sie unschädlich machenden Uebermenge von Luft mischen mussten. Natürlich schlug auch dieses Mittel fehl, und um so willkommener war eine der schönsten Erfindungen des um die Technik so hoch verdienten Gossage, die der Koksthürme (1863)¹⁾. Dass diese jetzt die

1) Jahresbericht 1863 p. 213.

Abkühlung und Condensation in allen grösseren Sodafabriken sind, ist allgemein bekannt. Ihre Wirksamkeit erhellt aus folgender Betrachtung. Wenn die Luft nur sehr wenig Salzsäure enthält (0,008 Procent), so erscheint sie bei feuchtem Wetter schon neblig. Auch wenn man sie in schnellem Strome durch gut abgekühlte Röhren gehen lässt, so erscheint sie beim Austritte immer noch neblig; aber wenn man sie durch zerbrochene Stücke Koks oder durch äusserst enge, feuchte Kanäle durchströmen lässt, so tritt sie klar aus. Die schwebenden Säuretheilchen, welche zu klein sind, um herabzufallen, scheinen wie Niederschläge auf einem Papierfilter zurückgehalten zu werden. Es ist also wesentlich die Oberflächenwirkung, welche sich hier nützlich erweist, und wenige Materialien bieten eine so grosse äussere und innere Oberfläche dar als die Koks. Die grosse innere Oberfläche der Koks wird freilich nicht direct ausgenutzt, da sich ihre Poren mit flüssiger Säure füllen und dem Gase keinen Durchgang gestatten; Steine oder Ziegel würden also ähnlich wirken; aber die Poren der Koks wirken doch indirect durch die fortwährende Diffusion zwischen der Säure von innen und dem frischen Wasser von aussen. Uebrigens werden auch von manchen Fabriken feuerfeste Ziegel, von anderen eigenthümliche irdene Formstücke mit vielen Durchbohrungen angewendet. Man findet auch, namentlich bei Flammöfen, Ziegel im unteren und Koks im oberen Theile der Thürme angewendet. Der Zweck der Ziegelfüllung ist theils der, dem bei Flammöfen unvermeidlichen Russ weitere Durchgangsöffnungen zu geben, bis er sich abgesetzt hat, theils eine Entzündung der Koks durch allzu heisse Ofengase¹⁾ zu vermeiden. Die Koksthürme sind fast immer viereckig, von 9 bis 64 Quadratfuss Grundfläche und von 5 bis 125 Fuss Höhe; sie werden theils einzeln für sich, theils in Communication mit einander gebraucht; sie können entweder mit der freien Luft oder mit dem Schornstein in Verbindung stehen. Natürlich sind diese Bedingungen nicht willkürlich, sondern richten sich nach den Umständen, z. B. nach der Grösse der Chargen, ob Muffelöfen oder Flammöfen u. dgl. Da aber die Gase aus dem Calcinirofen sehr heiss hervorkommen, so ist eine Abkühlung derselben, z. B. durch eine längere Leitung von irdenen Röhren sehr vortheilhaft; sonst wird der Koksthurm selbst häufig ganz heiss. Wollte man dieses durch Anwendung von mehr Wasser verhindern, so würde man nicht nur verdünntere Säure bekommen, sondern möglicherweise sogar den Durchgang der Gase zu sehr erschweren. Es ist aber immer sehr schwer, namentlich wenn man nur starke Säure haben will, sämmtliche Zersetzungs-gase in einem einzigen Koksthurme mit Vortheil zu condensiren, und man

1) Jahresbericht 1866 p. 177.

lässt darum meist die Gase noch in einen Waschthurm (*flushing tower*) gehen, in welchem ihnen die Salzsäure bis auf den letzten Rest entzogen werden kann, während die resultirende schwachsaure Flüssigkeit als ganz werthlos für die meisten Zwecke wegläuft. Wo man hingegen die Gase aus der Pfanne für sich allein condensirt, genügt es meist, einen einzigen hohen Koksthurm anzuwenden, welcher mit dem Schornstein gar nicht in Verbindung steht.

Die Koksthürme können (nach A. Smith) mit folgenden Fehlern behaftet sein. Wenn die Koks zu lose geschichtet oder die Stücke zu gross sind, so wird dem Gase nicht genug Widerstandsfläche entgegengesetzt; auch stürzen dann leicht einzelne Schichten zusammen, bilden eine compactere Masse und lassen dem Gase einen leichteren Weg durch einen anderen Theil des Querschnittes. In diesem Falle bleibt ein grosser Theil des Thurmes ganz unthätig, und daher sind auch manche äusserlich sehr grosse Koksthürme in ihrem effectiven Theile nur sehr klein. Ganz derselbe Fall tritt ein, wenn die Koks zu dicht gepackt sind. Dann wird dem Gase solcher Widerstand entgegengesetzt, dass es die doch immer vorhandenen weiteren Stellen aufsucht. Ein sehr schlimmer Fall ist es, wenn die Thürme aus dem Loth gewichen sind. Dann rinnt das Wasser nicht gleichmässig herunter, und das Gas steigt natürlich gerade hauptsächlich an der trockenen Seite auf, wo es weniger Widerstand findet. Ein sehr grosser Thurm, mit viel Wasser gespeisst, kann dadurch werthlos werden. Ein solcher Fall trat z. B. in einer Fabrik bei Newcastle ein. Man half dort dem Uebelstande wenigstens theilweise dadurch ab, dass man an der gesenkten Seite hölzerne Fächer anbrachte, welche das Wasser zwingen nach der anderen Seite des Thurmes hinüberzufliesen. Sehr häufig sind die Thürme überhaupt zu klein. Einigermassen kann man diesem Uebelstande durch vermehrten Wasserzufluss abhelfen, aber nur bis zu einem gewissen Grade. Die Condensation erfordert nämlich eine gewisse Zeit und kann, wenn die Thürme nicht hoch genug sind, durch keine noch so grosse Wassermenge vollständig erreicht werden. Ein grosser Koksthurm arbeitet also immer vorthafter als ein kleiner. Es sind Fälle vorgekommen, wo ein kräftiger Strom Wasser herabfiel und nur ganz schwach sauer unten anlangte, während das Gas oben stark sauer entwich. Wenn zu viel Wasser herabfliesst, kann dadurch sogar die Oberfläche der Koks verringert und ihre Wirksamkeit verschlechtert werden. Verf. will hier, was in den Blaubüchern (d. i. den Berichten der Commissaire an das Parlament) fehlt, darauf aufmerksam machen, dass die Vertheilungsvorrichtungen für das Wasser, ehe es auf die Koks strömt, häufig sehr unvollkommen sind; eine sehr zweckmässige Vorrichtung dazu wird später an ihrem Orte im Detail beschrieben werden. Sehr

wichtig ist es auch, dass das Gas immer in entgegengesetzter Richtung mit dem Wasser gehen, also immer aufsteigen soll. Condensatoren mit einer Scheidewand im Inneren, in welchen das Gas erst aufsteigt und dann herabgeht, sind mithin fehlerhaft construirt. In dem *ersten* Blaubuche ist ein flagranter Fall aufgeführt, wo ein solcher sehr schlecht wirkender Koksthurm sofort zur richtigen Funktion gebracht wurde, als man das oben angelangte Gas durch einen Röhrenstrang nach unten führte und dann wieder in der zweiten Abtheilung aufsteigen liess.

Es ist ferner von grosser Wichtigkeit, dass der Zug durch die Koksthürme nicht zu stark sei; denn wenn das Gas zu schnell durchgesogen wird, so kann die Condensation nicht vollständig sein. Dieser Uebelstand tritt natürlich nicht leicht bei solchen Thürmen ein, welche mit der freien Luft in Verbindung stehen, wie man sie aber nur für Condensation der aus der Zersetzungspfanne entweichenden Säure mit Vortheil benutzen kann.

Zur Condensation der Calcinirofsäure, oder beider zusammen, braucht man stärkeren Zug, noch mehr bei Anwendung von Flammöfen, und muss dann die Koksthürme mit einem hohen Schornstein verbinden. Es hat sich nun gezeigt, dass in einer grossen nordenglischen Fabrik diejenigen Thürme, welche dem Schornstein am nächsten lagen, also den stärksten Zug hatten, viel schlechter condensirten als die entfernter angebrachten. Bei Anwendung von Muffelöfen könnte man diesem Uebelstand durch Regulirung der Abzugsanäle mittelst Schiebern (von starkem Glase) leicht abhelfen; dies ging freilich in jener Fabrik nicht an, da sie mit Flammöfen arbeitet und man bei der Schieberstellung mithin nicht nur auf die Condensation, sondern auch auf das Feuer Rücksicht zu nehmen hat. Es fragt sich, ob man nicht auch Abhülfe schaffen könnte, wenn man auf den Schornsteinzug ganz verzichtete, und den Zug durch einen im Ausgangsrohre spielenden Dampfstrahl bewirkte; natürlich wäre eine Regulirung desselben sehr leicht.

Ganz ausserordentlich unterstützt wird die Wirksamkeit der Koksthürme durch vorherige *Abkühlung der Gase*. Man kann schon, wenn auch nicht mit vollkommener Sicherheit, auf gute Condensation schliessen, wenn ein Temperaturunterschied von 50° C. zwischen dem Eingangs- und Ausgangsrohre in den Thürmen besteht. Den Koksthürmen wird natürlich um so mehr Arbeit abgenommen, je mehr die Gase schon vor ihrem Eintritte abgekühlt worden sind, und die Condensation erfolgt um so viel sicherer. Bei Flammöfen entweicht das Gas manchmal mit solcher Hitze, dass die Koks in Brand gerathen können. Es steht fest, dass bei einer rationell construirten Condensationsvorrichtung das Gas vor dem Koksthurm erst eine Strecke passiren muss,

wo die Luft kühlend darauf wirken kann, und zwar sind dazu am geeignetsten irdene Röhren, entweder für sich oder in Verbindung mit steinernen Trögen, welche eine grosse Kühlfläche darbieten. An einem Orte sah der Verf. eine grosse Kammer aus Mauerwerk, ohne Füllung mit Koks, zu demselben Zwecke. Auch die bekannten Bonbonnes gehören hierher, und wirken, so benutzt, d. h. in Verbindung mit einem Koksthurme, ganz vortrefflich; aber sie sind sehr umständlich in der Manipulation, und was weit mehr in Anschlag kommt, der Durchmesser der Gascanäle ist bei ihnen nothwendigerweise ein sehr beschränkter; und dieses sowol als die vielen Kniee machen den Zug sehr schlecht; sie sind daher für grössere Fabriken überhaupt kaum anwendbar, und selbst für kleinere würde Verf. Röhren mit Steintrögen, so wie sie unten beschrieben werden sollen, vorziehen. Am nächsten liegt die Anwendung der Röhren natürlich, wenn die Glaubersalzöfen sich in einiger Entfernung von den Koksöfen befinden; sie werden auch wol aus diesem Grunde zuweilen absichtlich so angelegt. In mehreren Fabriken fand der Verf. einen Abstand von 200 bis 300 Fuss von den Pfannen bis zu den Thürmen. In Muspratt's Fabrik in Liverpool, wo der beschränkte Raum nicht eine lange horizontale Leitung gestattet, und die Thürme ganz in der Nähe der Oefen stehen, wird das Gas in Thonröhren erst vielleicht 50 Fuss aufwärts geführt, dann durch ein Doppelknie wieder abwärts, und geht dann erst in den Thurm. Einige directe Experimente über die abkühlende Wirkung der Thonröhren sind in dem *dritten* Blaubuche beschrieben. So z. B. aus Kurtz's Fabrik in St. Helens. Hier passiren die Gase aus der Pfanne und dem Muffelofen zusammen ein zwölfzölliges Thonrohr. Die Temperatur dicht hinter dem Ofen fand sich 170°C. ; 6 Fuss 8 Zoll weiter 136° , 5 und 7 Fuss 8 Zoll weiter 110° ; sie war also in einer Länge von 13 Fuss 6 Zoll um 60 gesunken, d. h. um $4^{\circ},44$ auf den laufenden Fuss. Nun trat das Gas in einen Steintrog von 200 Kubikfuss Inhalt ein, und verliess ihn mit einer Temperatur von $76^{\circ},5$; nach einer weiteren Passage durch 48 Fuss zwölfzölliges Thonrohr war seine Wärme 60° ; die Condensation in dem Koksthurme war absolut vollständig. Allerdings war die Lufttemperatur während des Experimentes nur 6°C. In einer anderen Fabrik sank die Temperatur während einer Passage durch 94 Fuss Thonrohr von 162° auf $75^{\circ},5$, und zwar, wie man aus den Details sieht, schon nach den ersten 40 Fuss auf $86^{\circ},5$. In einer dritten Fabrik, gleichfalls mit vollständiger Condensation, zeigte das Gas dicht hinter der Pfanne 123° bis 149° , und nach Durchstreichung einer 250 Fuss langen Röhrenleitung 84° bis 41° .

Ein Punkt, welchen die englischen Inspectoren naturgemäss als sie nicht angehend gar nicht berühren, welcher aber für die meisten deutschen Fabriken von hoher Wichtigkeit ist, betrifft die Möglichkeit,

starke und möglichst reine Salzsäure für den Handel zu erhalten. Auch für diesen Zweck sind die Thonröhren, welche dann mit Steintrögen combinirt werden müssen, von grösster Wichtigkeit, und machen die Bonbonnen auch für diesen Zweck ganz entbehrlich. Man wird nach etwa 50 Fuss langer Röhrenleitung so gut wie alle Schwefelsäure in dem ersten Troge condensiren, und in den folgenden reine Salzsäure erhalten. Die Thurmsäure kann man dann durch den ersten Trog hindurch fliessen lassen, da sie ohnehin nie rein ist, und so angereichert zur Chlorkalkfabrikation verwenden, während die Säure aus den übrigen Trögen in den Handel kommt, zum Gebrauche für Zuckerfabriken u. s. f.

Eine wichtige Vorfrage für die Condensation ist noch: ob man zur Calcinirung des in der Zersetzungsschale erhaltenen Breies Muffel- oder Flammöfen anwenden solle. Diese Frage ist in den englischen Blaubüchern unentschieden gelassen; in den ersten Berichten ist angeführt, dass man vollkommene Condensation nur bei Muffelöfen beobachtet habe; in dem dritten Berichte dagegen ist gesagt, dass es im Jahre 1868 auch bei einigen Flammöfen gelungen sei, vollkommene Condensation zu erzielen. Es kann auch nicht fraglich sein, dass man durch hinreichend gute Abkühlung und hohe Kokssäulen auch bei Flammöfen immer ans Ziel kommen kann, bei Voraussetzung sorgsamer Arbeit. Aber damit ist die Frage noch nicht im ökonomischen Sinne gelöst. Es ist ganz unvermeidlich bei Flammöfen, dass man eine grosse Menge sehr verdünnter Salzsäure erhält, welche in Deutschland nur in den wenigsten Fällen verwerthet werden kann. Dagegen kann man mit Muffelöfen so arbeiten, dass die aus dem Waschthurme (*flushing tower*) ablaufende Flüssigkeit 0° bis höchstens 1° B. zeigt, so dass man sie in jedem Canale fortlaufen lassen kann und einen höchst unbedeutenden Verlust hat, während sämmtliche übrige Säure hinreichend stark erhalten wird, um entweder zur Chlorkalkfabrikation benutzt oder verkauft zu werden. Sollte man verdünnte Säure gebrauchen, so steht ja eine Verdünnung durch Wasser des Waschthurmes immer frei. Verf. nimmt somit keinen Anstand, wenn es sich um gute Condensation der Salzsäure handelt, die Anwendung von Muffelöfen ganz unbedingt für Deutschland zu empfehlen.

Zum Schlusse dieser allgemeinen Bemerkungen über Condensation giebt der Verf. noch eine Tabelle über die Condensationseinrichtungen und die Wirksamkeit derselben für alle englischen Fabriken. Seine Daten sind aus drei in dem Blaubuche für 1866 gedruckten Tabellen entnommen, in welchen sie so auseinander gerissen sind, dass es nicht möglich ist, directe Schlüsse aus ihnen zu ziehen; die Nummern folgen sich darin nicht einmal in derselben Ordnung. Verf. hat daher die wesentlichsten Daten in einer Tabelle (S. 236 u. 237) vereinigt, und dazu

die Columnen *d* und *e* neu berechnet; sie reduciren den Kühlraum (in Röhren, Trögen u. dgl.) und den Condensationsraum (in Koksthürmen und Ziegelthürmen) auf die Verarbeitung einer Tonne Salz per Woche, und gestatten daher eine Vergleichung. Leider sind einzelne Daten der englischen Tabellen durch grobe Druckfehler ganz unverständlich. Auch hat die Angabe des Kühlraumes viel weniger Werth, als diejenige der Kühlfläche gehabt haben würde. Dagegen sind die Angaben über die Thürme sehr vollständig und interessant; es wäre aber kaum möglich sie mit Uebersichtlichkeit auf einer Tabelle mit den anderen Daten zu vereinigen, und Verf. muss sich deshalb auf die reducirte Columnne *e* beschränken, welche eigentliche Condensations- und Waschthürme zusammenwirft. Bei Flammöfen wiegt im Allgemeinen der Kubikinhalt der letzteren, bei Muffelöfen derjenige der ersteren vor; die Höhe ist immer grösser bei den Condensations- als bei den Waschthürmen, wenn eine Verschiedenheit stattfindet, obwohl es logischerweise eigentlich umgekehrt sein sollte. Zur Füllung dienen bei den Condensationsthürmen ausschliesslich Koks, mit einziger Ausnahme von Nr. 14; bei Nr. 11 sind Ziegel und Koks angeführt; von den Waschthürmen finden sich etwa $\frac{3}{4}$ mit Koks und $\frac{1}{4}$ mit Ziegeln (feuerfesten Steinen) gefüllt; die letzteren kommen namentlich in einem bestimmten Districte zusammengehäuft vor. Unter Waschthürmen versteht der Verf. übrigens alle Thürme, in welchen nur schwache Säure (bis etwa 50 B.) condensirt wird; es gehören also die Thürme für die Ofengase aus Sulfatflammöfen¹⁾ dahin.

Verf. beschreibt nun eine Condensationseinrichtung *en détail*, welche ihm nach Besichtigung vieler der bedeutendsten englischen Sodafabriken und nach mehrjähriger Thätigkeit in einem der Centren der britischen Sodafabrikation am zweckmässigsten auch für deutsche Verhältnisse zu sein scheint. Aus dem Resumé der officiellen Berichte des Dr. Smith ergeben sich schon die Gründe, welche dafür sprechen, neben den Koksthürmen eine vorgängige Abkühlung der Gase eintreten zu lassen, und Verf. kann daher auf das Bestimmteste anrathen, die Koksthürme in einer Entfernung von 100 bis 200 Fuss von den Glaubersalzöfen anzulegen, oder wenn dies nicht möglich sein sollte, den oben aus Muspratt's Fabrik angeführten Ausweg einzuschlagen, nämlich die Gase in einem Röhrenstrange vertikal auf- und abwärts zu leiten, um mehr Kühlfläche zu erlangen. Es versteht sich nach den früheren Auseinandersetzungen von selbst, dass Verf. die Anwendung von Muffelöfen zur Glaubersalzarstellung voraussetzt, und bemerkt, dass alle zu beschreibenden Apparate und Dimensionen sich auf Muffelöfen beziehen; für Flammöfen müssten nicht nur grössere

1) Jahresbericht 1866 p. 135.

Tabelle über Condensation der Salzsäure in England.

a	b	c	d	e	f	g	h
Nr.	Anzahl der Zersetzungsschalen.	Anzahl der per Woche verarbeiteten Tonnen Salz (à 20 Ctr.)	Kühlraum in Kubikf. per Tonne Salz per Woche.	Condensationsraum in Thürmen, Kubikfuss per Tonne Salz per Woche.	Anzahl der Flammöfen.	Anzahl der Muffelöfen.	Uncondensirtes Salzsäuregas in Proc.
1	3	100	7,5	73,0	0	3	0
2	1	15	13,3	78,0	0	1	0,02
3	1	14	102,1	26,8	0	1	0
4	2	116	0	55,9	0	4	0
5	1	50	1,3	72,4	0	2	0,17
6	1 ^{1/2}	60	11,7	137,2	0	3	0
7	7	220	10,3	94,9	0	7	0
8	6	260	0	51,7	0	6	0
9	1	40	6,2	76,4	0	1	0
10	3	180	2,3	45,5	0	6	0
11	5	200	2,0	67,3	1	4	0,06
12	4	156	0	93,1	0	4	0
13	1	54	13,0	61,6	0	2	0,19
14	3	200	0	45,8	6	0	4,06
15	2	135	0	44,1	4	0	1,16
16	3	110	2,7	147,1	0	3	0
17	2	90	0,5	40,9	0	4	0,07
18	5	225	3,5	47,5	0	5	0
19	2	90	2,2	33,2	0	4	0
20	3	125	20,4	81,4	6	0	0,48
21	1	27	22,2	153,5	0	2	0
22	9	350	25,9	80,2	0	9	0
23	2	40	15,3	64,7	0	2	0,67
24	3	100	2,9	39,2	0	3	0,04
25	1	36	0,6	46,0	1	1	0,25
26	1	50	1,2	33,4	0	1	0,03
27	1	50	0,4	25,2	0	1	2,16
28	1	50	2,0	70,0	0	2	0
29	1	40	0,5	52,0	1	0	3,62
30	1	39	8,7	67,7	0	1	0
31	2	60	25,9	76,6	0	2	0
32	1	25	4,8	72,5	0	1	0
33	1	14	132,1	171,7	1	0	1,41
34	3	85	32,2	130,0	2	1	0,96
35	1	27	10,1	56,2	0	1	2,02
36	1	27	5,4	47,1	0	1	0,92
37	7	170	9,5	93,9	0	7	0
38	2	57	1,6	31,5	0	2	0
39	2	68	175,6	185,7	2	0	1,32
40	1	23	61,5	81,0	0	1	0,72
41	1	18	75,7	40,0	0	1	0,87

a	b	c	d	e	f	g	h
Nr.	Anzahl der Zer- setzungsgeschalen.	Anzahl der per Woche verarbeiteten Tonnen Salz (a 20 Ctr.)	Kühlraum in Kubikf. per Tonne Salz per Woche.	Condensa- tionsraum in Thürmen, Ku- bikfuss per Tonne Salz per Woche.	Anzahl der Flammöfen.	Anzahl der Muffelöfen.	Unconden- sirtes Salz- säuregas in Proc.
42	2	54	70,0	73,3	0	2	0
43	2	43	38,3	46,0	0	2	0
44	1	30	56,8	85,3	1	0	3,09
45	1	15	7,0	144,0	0	1	0,61
46	1 Cyl.	10 ¹ / ₂	0	44,5	0	1	0
47	4	140	14,8	82,3	2	2	0
48	1	28	23,0	54,0	0	1	0
49	2	86	5,4	62,6	2	0	2,7
50	2	86	1,1	59,5	2	0	2,3
51	1	36	20,4	56,2	1	0	0
52	1	36	21,6	102,5	1	0	0
53	4	144	12,6	58,0	4	0	3,2
54	1	36	2,6	13,5	1	0	2,8
55	1	57	9,2	34,1	2	0	0,9
56	1	36	6,4	56,8	1	0	0
57	6	240	12,0	107,2	6	0	1,6
58	5	263	35,0	88,0	5	0	0,9
59	2	72	4,1	27,1	0	2	0,6
60	1	36	1,8	27,7	1	0	0
61	1	36	4,3	44,7	1	0	2,2
62	2	70	36,6	141,4	2	0	0
63	1	36	15,5	127,5	1	0	0
64	2	86	5,0	63,1	2	0	0,9
65	1	47	58,7	83,0	1	0	0
66	1	40	28,5	75,0	1	0	0
67	1	38	13,2	81,0	0	1	0,6
68	1	9	59,1	26,0	0	1	1,71
69	16	460	30,9	48,9	2	18	0,35
70	3	105	8,9	38,0	0	3	2,44
71	1	10 ¹ / ₂	55,9	116,5	0	1	1,3
72	4	120	15,0	54,0	0	5	0,023
73	1	15 ¹ / ₂	47,0	83,6	0	1	0,79
74	1	36	11,2	23,6	0	1	0,66
75	1	23,8	24,9	51,8	0	1	1,6
76	1	25	24,3	50,0	0	1	1,7

Apparate gewählt werden, sondern es liesse sich dann auch gar nicht mit irgend welchem Vortheile versuchen, die beschwerliche doppelte Condensation der Pfannen- und Ofengase zu vermeiden und eine einzige Gasleitung anzuwenden. Bei Muffelöfen aber lässt man die Gase aus der Pfanne und dem Calcinirraum zusammentreten und leitet sie

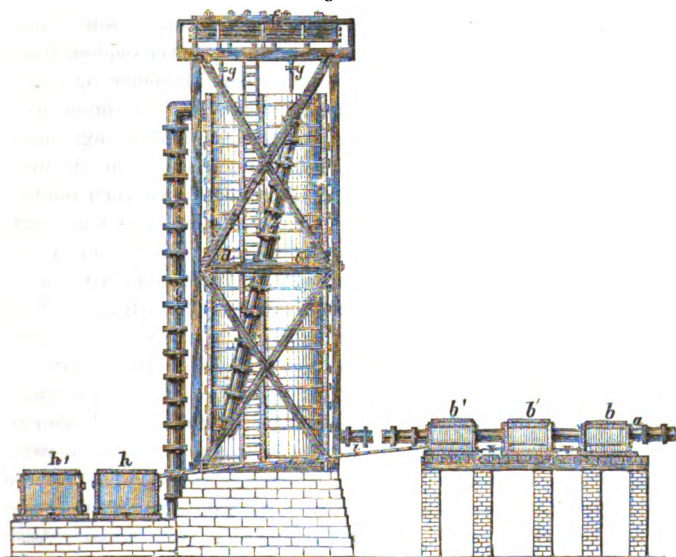
in einem gemeinschaftlichen Röhrenstrange fort. Selbstredend empfiehlt es sich unter allen Umständen, die Operationen so zu leiten, dass die Chargirungszeiten der beiden Oefen nicht zusammentreffen, sondern dass vielmehr die eine Pfanne chargirt werde, wenn die andere etwa halb abgearbeitet ist. Die Einschaltung von Steintrögen zwischen den Oefen und Koksthürmen ist nicht unbedingt nothwendig, und es lässt sich auch ohne sie vollkommene Condensation, selbst zu starker Säure, erzielen. Dennoch empfiehlt sie der Verf. entschieden, schon im Allgemeinen, aber namentlich für deutsche Verhältnisse, wo man vieler und zwar auch schwefelsäurefreier Salzsäure für den Handel benötigt. Zunächst kann man bei alleiniger Anwendung von Koksthürmen die Salzsäure zwar stark genug für den eigenen Gebrauch (17 bis 18° B. ¹) aber nicht für den deutschen Handel (21 bis 22° B.) gewinnen, wenn man es nämlich vermeiden will, ein irgend beträchtliches Quantum schwacher, werthloser Säure (Waschwasser) zu erhalten. Es liegt auf der Hand, dass, wenn man im ersten Thurme den Wasserzufluss verringert, man in diesem zwar concentrirtere Säure erhalten wird; aber dann muss man unbedingt in dem zweiten Thurme mehr Wasser zufließen lassen, um vollständige Condensation zu erzielen, und es wird überhaupt mehr Gas unabsorbirt aus dem ersten Thurme in den zweiten entweichen. Die Praxis hat ergeben, dass bei Thürmen von richtiger Konstruktion die Concentration nicht unter 18° B. zu fallen braucht, aber auch nicht über diesen Punkt getrieben werden kann, ohne dass der eben berührte Uebelstand eintritt; man müsste denn einen besonderen kleinen Thurm zur Vorcondensation erbauen, dessen Zweck aber besser und billiger durch die Steintröge erreicht wird. Nur wo das Quantum Verkaufs-Salzsäure sehr gross ist, und wo es zugleich nicht auf die gelbe Farbe und den Eisengehalt ankommt, welchen sie immer aus den Koks aufnimmt, liesse sich ein besonderer Vorcondensator anrathen.

Die Zahl der Steintröge hat der Verf. auf drei angenommen; man wird meist mit dieser Zahl seinen Zweck erreichen. In dem ersten verdichtet sich so gut wie alle mit fortgerissene Schwefelsäure und die darin erhaltene Säure ist also sehr unrein; die beiden folgenden enthalten hinreichend reine und starke Salzsäure. Man kann sie mit Wasser speisen und die Flüssigkeit ablassen, wenn sie hinreichend mit Säure beladen ist. Bei einer grösseren Anzahl von Trögen kann

1) G. Lunge hebt an einem andern Orte (Dingl. Journ. CLXXXVI p. 216) die Annehmlichkeit des Twaddell'schen Araeometer (Jahresbericht 1858 p. 375) zur Bestimmung der Stärke der Salzsäure hervor, da seine Grade fast genau die Procente an salzsaurem Gase in der Lösung anzeigen.

man sie auch mit Heberhöhen verbinden und einen Strom Wasser in ihnen dem Strom des Gases entgegenfliessen lassen, ganz wie es meist in den Bonbonnes geschieht. Man wird aber nicht den grossen Vorzug übersehen, den die Tröge vor den Bonbonnes haben: erstens in der Einfachheit und Haltbarkeit und zweitens in dem grossen Durchmesser, welchen man den Leitungsröhren geben kann; auch kann man diese seitlich, statt in Knieen, einmünden lassen, und dadurch den Zug weniger stören. In Fig. 10 findet sich die Skizze einer Condensations-

Fig. 10.



einrichtung, wie sie zur Condensation der Salzsäure aus zwei englischen Muffelöfen ausreicht. Die zu Grunde liegende Wochenproduktion beider Oefen zusammen beträgt im Durchschnitt 80 Tonnen (à 20 Ctr.) wasserfreies Glaubersalz. Man sieht zunächst bei *a* den Röhrenstrang, welcher das Gas von den Oefen herleitet; er muss über den Oefen so hoch vertikal angeführt sein, dass er von da bis in den ersten Steintrog *b* fortwährenden Fall (etwa $\frac{1}{2}$ Zoll auf den laufenden Fuss) hat. Die Gase treten aus den Oefen in 15 Zoll weiten Thonröhren aus, welche entweder gesondert in die Cisterne *b* eintreten, oder sich schon vor derselben in einem Yförmigen Verbindungsstücke vereinigen; das sie gemeinsam fortsetzende Rohr muss dann 21 Zoll lichte Weite haben, und diese Dimension ist auch für alle später auftretenden Rohrleitungen beizubehalten. Der Verf. zieht es vor, beide 15zöllige

Röhren gesondert in den Trog b einzuführen, weil man dann beim Stillstande des einen Ofens die mit dem anderen in Verbindung stehende Röhre durch das Mannloch von d absperren und Nebenzug abhalten kann. Man bemerkt dann drei Steintröge b, b_1 und b_{11} . Sie stehen am Boden mit einander in abschliessbarer Verbindung durch 1—2zöllige Thonröhren, und haben ausserdem jede noch einen Ablasshahn. Man sieht auch das $1\frac{1}{2}$. Zoll weite Thonrohr i , welches sie mit den Sammelcisternen h und h_1 verbindet und es gestattet, die in b, b_1 und b_{11} condensirte Säure dorthin abfliessen zu lassen, wenn man sie nicht direct aus den letzteren in Ballons ablässt. Nach den jedesmaligen localen Bedürfnissen wird man vielleicht nur den Inhalt von b nach h und h_1 ablassen, um ihn zur Chlorkalkfabrikation zu verwenden, dagegen die Säure aus b_1 und b_{11} in Ballons zum Verkauf abziehen u. s. f. Die Aufstellung der Tröge muss so sein, dass das Gas aus ihnen in den ersten Koksthurm noch an zusteigen hat; am besten legt man sie sogar tief genug an, um allenfalls die Thurmsäure noch in sie fliessen lassen zu können, muss aber dabei beachten, dass man auch noch Fall aus ihnen nach den Sammelcisternen h, h_1 behält. Das Gas tritt in einen Koksthurm c von 7 Fuss im Quadrat lichter Weite und 45 Fuss Höhe, welcher als Hauptcondensator dient. Aus diesem tritt es oben heraus, wird in dem (wieder 21 Zoll weiten) Röhrenstrange c^1 nach abwärts geleitet und tritt unten in den Waschthurm d ein, welcher eben so hoch als c ist, aber nur 4 Fuss im Quadrat lichte Weite hat. Aus diesem tritt es wieder oben heraus, und geht in dem Röhrenstrange e abwärts in einen Zugcanal, welcher mit dem Schornstein in Verbindung steht. In diesem muss durchaus ein Schieber angebracht sein, welcher die Regulirung des Zuges durch die Thürme gestattet, und nie weiter geöffnet wird, als eben nothwendig ist. Als passende Substanz dafür empfiehlt sich Glas, z. B. das englische *rough plate glass*. Anstatt das Gas, wie eben angegeben, zu leiten, ist es freilich viel einfacher die Thürme c und d oben zu verbinden; das Gas steigt dann in c aufwärts, tritt oben nach d über und geht in diesem abwärts, um unten heraus in den Zugcanal zu treten. Man erspart dabei die beiden Röhrenstränge c^1 und e . Aber diese Ersparniss ist nicht in Anschlag zu bringen gegenüber der weit vollkommneren Wirksamkeit für Condensation, welche die zuerst beschriebene Einrichtung hat. Die beiden Thürme werden mit Wasser gespeist aus der hölzernen Cisterne f , welche auf einem am besten von den Thürmen unabhängigen Gerüste angebracht ist, so zwar, dass zwischen der Oberseite der Thürme und dem Boden der Cisterne noch Mannshöhe ist. Die Hähne g, g führen das Wasser den Thürmen in der später zu beschreibenden Weise zu. Die condensirte Säure aus c wird nach den Sammelcisternen h, h_1 abgelaassen, deren Oberseite nicht höher als der Boden des Thurmes sein

darf; man benützt λ zum Einlaufen, während λ_1 zum Ablassen der Säure in die Chlorblasen u. dgl. dient, und umgekehrt. Auch diese Cisternen müssen darum erhöht fundamentirt sein, und es ist ganz unbedingt anzurathen, der Säure aus ihnen Fall nach den Chlorblasen zu geben, wozu eine Höhe des Fundaments von 5 Fuss meist zureichen wird.

Der Verf. geht nun zur detaillirten Beschreibung der Construction aller erwähnten Condensationsvorrichtungen über, und fängt mit den Thonröhren an, welche das Gas zunächst aus dem Glaubersalzofen begleiten. Was vorerst deren Material betrifft, so wird von mehreren Londoner Fabriken (sämmtlich in Lambeth belegen) eine eigene Masse dargestellt, welche sich durch grosse Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Temperaturveränderungen auszeichnet, und wol ungefähr mit den Erzeugnissen der March'schen Fabrik in Charlottenburg auf einer Stufe steht. Leitungsröhren aus dieser Masse finden sich wol in der Mehrzahl englischer Fabriken, welche überhaupt Thonröhren anwenden; sie sind aber sehr kostspielig. Conische Röhren z. B., welche von 18 Zoll auf 15 Zoll abnehmen, kosten per Stück von $4\frac{1}{2}$ Fuss Länge 15 Shilling, also über 1 Thlr. pr. Cour. per laufenden Fuss. Er versuchte deshalb Röhren aus derselben Masse, wie sie zu den Newcastle'schen Chamottesteinen verwendet wird; sie wurden absichtlich unglasirt angefertigt und 24 Stunden in heissem Theer untergetaucht gehalten, bevor sie in Gebrauch genommen wurden, wodurch sie denn auch vollkommen gasdicht wurden. Diese Röhren haben sich in längerem Gebrauche vollkommen bewährt und stehen den Londonern in nichts nach. Ihr Preis beträgt für dieselbe effective Weite, 15 Zoll, per Stück 3 Fuss Länge exel. Verbindungsmuff nur 4 Shilling; sie kosten also um das $2\frac{1}{2}$ -fache weniger als das Londoner Fabrikat. Auch in Deutschland hat man ähnliche Röhren an allen Orten, wo feuerfeste Ziegel gefertigt werden, darstellen können. Was die Gestalt der Röhren betrifft, so war früher die conische allgemein üblich, wo ein Rohr in das andere hineinragt, und das Dichtungsmittel zwischen die beiden eingestemmt wird. Den Grad der Zuspitzung kann man aus der obigen Angabe ersehen, wornach Röhren von 4 Fuss 6 Zoll Länge bei 15 Zoll lichter Weite an einem Ende, sich auf 18 Zoll am anderen erweitern. Röhren dieser Form können nicht durch Pressen angefertigt, sondern müssen von Hand geformt werden und kommen dadurch theurer zu stehen. Der Verf. gab daher der Form von Röhren mit Muffen den Vorzug: Verbindungen, welche sehr viel leichter und billiger anzufertigen sind und sich auch in der Praxis vollkommen bewährt haben. Als Dichtungsmittel für die Fugen dient ein durch Zusammenkneten von Steinkohlentheer und fein gemahlenem Chamottethon hergestellter Kitt. Man verleiht dem Theer so viel Thon ein, dass eine noch gut plastische Masse entsteht, und

knetet sie sehr gut durch, etwa wie man den Leinöl-Mennig-Kitt behandelt, welcher übrigens ebenfalls manchmal zu diesem Zwecke angewendet wird, jedoch nicht nur theurer, sondern auch weniger zweckmässig ist; beide werden in gleicher Weise in die Fugen eingestemmt. Wenn man grösserer Mengen Theer-Thenkitt bedarf, wie es oben bei der Construction eines Condensators der Fall ist, so empfiehlt es sich den Theer und Then auf einem Kollergange zusammenzumahlen. In Lancashire führt dieser Kitt den sonderbaren Namen *Barytes*. Die Dimensionen der Röhren kann man folgendermassen bestimmen. Für einen Sulfat-Muffelofen von 800 Centner Wochenproduktion reicht eine leichte Weite des Gasrohres von 15 Zoll aus, und zwar gemeinschaftlich für Pfannen- und Ofensäure. Manche Fabriken haben sogar nur 12 Zoll Weite; doch zieht er 15 Zoll aus Rücksicht auf schnellere Ableitung der Gase vor. Wenn man dann die Gase zweier Pfannen und Oefen gemeinschaftlich fortleitet, muss man ein Rohr von 21 Zoll im Lichten anwenden. Die Länge der Rohrstücke wird man so gross nehmen, als es die Röhrenpresse überhaupt gestattet, um so wenig Fugen als möglich zu haben. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man die Unterstützung der Röhren so anordnen muss, dass die Fugen für etwaiges Nachstemmen ringum zugänglich bleiben. Der schiefe Röhrenstrang c^1 in Fig. 10 muss durch zwei ihm entlang laufende Balken oder in anderer beliebiger Weise unterstützt werden, was in der Zeichnung nicht angedeutet ist.

Die Tröge b , b_1 , b_{11} und h , h_1 in Fig. 10 unterscheiden sich nur durch ihre Dimensionen; ihre Construction ist ganz identisch. Man kann aber für diese Construction selbst verschiedene Systeme anwenden. In Deutschland findet man noch Tröge, welche aus einem einzigen Blocke gearbeitet sind. Bei grösseren Dimensionen stellen sie sich natürlich enorm theurer; sie sind dem Springen sehr ausgesetzt und kaum zu repariren. Bei der einen in England üblichen Construction stossen die Kanten der Seitensteine mit einer Neigung von 45° zusammen; die Verankerung wird durch gusseiserne Eckstücke und die Dichtung in den wesentlichsten Theilen durch Kautschukstränge bewirkt.

Bei der zweiten Construction greifen zwei gegenüberliegende Seiten in Nuthen der zwei mit ihnen rechtwinkelig stehenden Seiten ein; alle vier Seiten ruhen in Nuthen des Bodensteines. Die Verankerung geschieht nur auf zwei Seiten, durch Bolzen, welche die vorragenden Theile der „Enden“ verbinden, und die Dichtung geschieht durchweg mittelst eingestemmten Theer-Thenkittes.

Wenn man zur Aufstellung eines so gebauten Troges schreiten will, so werden nach Nivellirung des Bodensteines, die Seiten und Enden wie früher etwas über ihre schliesslichen Positionen gebracht

und vorläufig unterstellt. Dann wird die Nuth des Bodensteines mit Theer- und Thonkitt vollständig ausgefüllt und die Seiten und Enden darauf niedergelassen, wobei sie natürlich eine Menge Kitt herausquetschen, welcher dann inwendig und auswendig in den zwischen den Steinen und den Rändern der Nuth bleibenden Raum eingestemmt wird. Vor dem Stemmen wartet man jedoch zwei Tage, um den Kitt erst etwas erhärten zu lassen. Bei den senkrechten Fugen der Seiten verfährt man etwas anders. Man macht kleine Kugeln aus dem Kitt, lässt sie in die rautenförmige Kittfurche herabfallen und rammt sie mit einem heissen Eisen fest ein, wobei eine Menge Kitt seitlich herausgequetscht wird; dies setzt man fort, bis man an die Oberfläche gekommen ist. Auch hier stemmt man dann den herausgequetschten Kitt in die schmalen in der Nuth noch bleibenden Fugen ein. Die vier, jedes Ende mit dem anderen verbindenden Schraubenbolzen werden schon vorher angelegt, und schliesslich so viel als möglich angezogen. Um ihren Druck auf den Stein gleichmässig zu vertheilen, lässt man sie auf eine Eisensehene drücken. Statt dieser kann man auch ein Stück Tannenholz anwenden, wie es bei den Koksthürmen regelmässig geschieht. Der Deckel kann einfach in seinen Fals eingelegt werden, natürlich gebettet in Kitt; es ist aber nicht nöthig, ihn durch ähnliche Schienen und vertikale Schraubenbolzen anzu- drücken.

Es fragt sich nun, welches der beiden Systeme vorzugsweise zu empfehlen ist. Bei dem *ersten* Systeme braucht man etwas weniger Quadratfläche der Fliesen für den gleichen Inhalt, und die Zurichtung der Steine kann in kürzerer Zeit geschehen, weil die zeitraubende Einneimelung der oblongen Nuthen wegfällt; allerdings kosten die abgeschrägten Endkanten auch ziemlich viel Arbeit. Dagegen braucht man bedeutend mehr Eisenwerk als für die Tröge zweiter Art. Wenn einmal fertig, halten diese Tröge äusserst lange aus, ohne Reparaturen zu bedürfen; in der That ist es mir in der Praxis nicht vorgekommen, dass sie leck geworden wären, etwa durch Verderben des Kautschuks und dergleichen. Wenn sie übrigens einmal auseinander genommen werden, etwa zur Aufstellung an einem anderen Orte, so ist der Kautschukstrang nicht mehr wieder zu gebrauchen. — Bei dem *zweiten* Systeme braucht man etwas mehr Steinfläche für die vorspringenden Ränder der „Enden“, und unlügbar kostet die Zurichtung der Steine bedeutend mehr Arbeit, während die Aufstellung etwas leichter von statten geht, als in dem vorigen Falle. Dagegen ist, wie oben gezeigt, die Ersparniss an Eisenwerk sehr bedeutend, und auch der Theer-Thonkitt ist sehr viel billiger als das Kautschuk. Verf. hat sich für Neuanlagen entschlossen, stets das zweite System zu benutzen. Dies bezieht sich auf Säuretröge (und Chlorblasen), für Koksthürme nimmt

er keinen Anstand das zweite System (mit Nuthenverbindung) entschieden zu empfehlen. In Nordengland benutzt man zu den Säuretrögen einen kieseligen Sandstein, welcher in Yorkshire vorkommt und zu diesem Zwecke vollkommen geeignet ist. Er widersteht kochender Salzsäure, auch ohne in Theer gekocht zu sein, viele Jahre lang vollständig; in der That ist er zu dichtkörnig, um den Theer tief eindringen zu lassen. Ausserdem ist er ungemein ebenmässig und parallel geschichtet, so dass man Platten von bedeutender Grösse und in beliebiger Dicke einfach durch Keile losspalten kann. Man kann daher von diesem Steine viel dünnere Platten anwenden, als von poröseren und weniger festen Sandsteinen, bei denen häufig dünnere Platten eben so theuer oder noch theurer als dicke zu stehen kommen. Der Yorkshire Sandstein wird fast ganz allgemein in Lancashire angewendet; am Tyne gebrauchte man unbegreiflicherweise bis vor wenigen Jahren einen dort vorkommenden Sandstein, welcher nicht nur viel schlechter, sondern sogar theurer ist und unbedingt ein langes Kochen in Theer erfordert. In den letzten Jahren wird indessen die Verwendung von Yorkshire Stein immer allgemeiner. Man nimmt den ordinären Sandstein am Tyne nie schwächer als 6 bis 7 Zoll, häufig 8 und 9 Zoll, und kocht ihn 6 bis 8 Tage in Theer, nachdem er seine Zurichtung erhalten hat.

Die Koksthürme selbst müssen so solid als möglich fundamantirt sein, weil ihr Gewicht sehr bedeutend ist, und die Wassercysterne oben bei der geringsten Abweichung vom Lothe grossen Zug ausübt. Wenn es der Preis von Bruchsteinen irgendwie erlaubt, sollte man sie statt Ziegeln zu dem Fundamente verwenden, und mit Cement mauern, damit die Regenfeuchtigkeit keinen Schaden thun kann. Auch muss man Vorsorge treffen, dass etwa überlaufende Säure unschädlich ablaufen kann und nicht auf das Mauerwerk wirkt. Das Fundament muss so hoch angelegt sein, dass die condensirte Säure Fall behält, sowol nach den Condensirtrögen b , b_1 , b_{11} , als nach den Sammeltrögen h , A_1 und von diesen noch nach den Chlorblasen. Alsdann schreitet man zuerst zur Aufrichtung des Balkengerüstes, welches später die Wassercisterne tragen soll, das aber beim Bau zum Aufwinden der Steine benutzt wird. Die Construction des Gerüstes, wie sie am Tyne üblich ist, lässt sich aus Fig. 10 genügend deutlich ersehen. Der Verf. verbreitet sich nun ausführlich über die bautechnischen Details, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

In dem Pariser Ausstellungsberichte von 1867 giebt Balard¹⁾ eine umfassende Schilderung der Fabrikation der Salzsäure

1) Rapports du Jury international. Paris 1868. VII p. 42—76.

und deren Verwendung. (Condensation der Salzsäure; Koks-
thürme; Condensation in Bonbonnen; gemischtes System; Chlorkalk;
Chlorerzeugung und dazu angewendete Apparate; zur Chlorkalkfabri-
kation geeigneter Kalk; Chlorkammern; Veränderungen im Chlorkalk;
Regeneration des Schwefels.)

G. Lunge¹⁾ schildert die Fabrikation des chlórsauren
Kalie in England. Allgemein wird es dort nach der in allen
Lehrbüchern der Chemie beschriebenen Methode dargestellt, nämlich
durch Einleiten von Chlorgas in erwärmte Kalkmilch bis zur möglichst
vollständigen Verwandlung des Kalkes in Chlórsäuresalz, Zersetzung
des letzteren durch Chlorkalium und Krystallisation. Folgende Einzel-
heiten über die Specialitäten der technischen Ausführung, nach per-
sönlichen Beobachtungen aufgezeichnet, dürften von Interesse sein.

Auf die Entwicklung des Chlorgases braucht nicht näher ein-
gegangen zu werden; man benutzt dazu Apparate von genau derselben
Einrichtung wie zur Chlorkalkfabrikation. Das Chlorgas wird nicht
unter Druck in die Kalkmilch geleitet; die Entwicklungs-Apparate
brauchen also auch nicht auf stärkeren Druck als sonst gewöhnlich
eingerrichtet zu sein, das heisst nur auf wenige Zoll Wasserpressung.
Ein höherer Druck lässt sich bekanntlich bei grossen Chlorapparaten
nur sehr schwer erzielen. Der Absorptionsapparat muss also so ein-
gerichtet sein, dass man das Gas blos auf die Oberfläche der Flüssig-
keit wirken zu lassen braucht. Diese muss deshalb selbstredend fort-
während erneuert werden; es ist also beständig eine heftige Agitation
von der Art nothwendig, dass die Flüssigkeit nicht blos in rotirende
Bewegung versetzt wird, sondern dass sie heftig umher spritzt, und
die dem Gase ausgesetzten Oberflächen möglichst vervielfältigt und
erneuert werden. Unter solchen Umständen findet dann die Absorp-
tion des Gases mit grosser Schnelligkeit und unter bedeutender Tem-
peratur-Erhöhung statt, so dass eine künstliche Erwärmung der Flüssig-
keit ganz unnöthig ist.

In einer seitdem eingegangenen Fabrik sah der Verf. einen
überaus rohen Absorptionsapparat. Es war ein viereckiger Trog, von
Steinplatten zusammengesetzt, 3 Fuss im Quadrat und $6\frac{1}{2}$ Fuss tief
(im Lichten). Das Chlorgas wurde oben durch eine Brause eingeführt;
zugleich befand sich oben ein Einlauftrichter für Kalkmilch, während
dieselbe unten beständig in ein davor stehendes Becken auslief. Ein
Arbeiter schöpfte sie continuirlich aus diesem Becken aus und goss sie
oben durch den Trichter wieder zurück. Sobald er einen Augenblick
abliess, entstand sofort ein unerträglicher Chlorgasgeruch in dem ganzen

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 489; Polyt. Centralbl.
1868 p. 1515.

Lokale, obwohl natürlich der Einlauftrichter einen Schwannenhals oder irgend ein anderes hydraulisches Ventil hatte, und das unabsorbirte Chlorgas nicht in die Luft ging, sondern in zwei kleine, mit Kalkhydrat beschickte Absorptionskammern geleitet wurde. Der Inhalt dieser Kammern wurde dann zum Anmachen von frischer Kalkmilch benutzt, und so das in ihm fixirte Chlor zu Gute gemacht. Weit besser ist ein Absorptionsapparat mit mechanischer Rührvorrichtung. In diesem Falle wendet man stets zwei mit einander correspondirende Apparate an, welche in der Reihenfolge mit einander abwechseln, so dass das Gas immer von einem in den anderen streichen muss, aber ein Mal von *a* nach *b*, dann von *b* nach *a*, und so fort. Der Verf. beschreibt zwei dergleichen Einrichtungen, die erste für den kleinen, die zweite für den sehr grossen Betrieb. Im ersten Falle ging das Chlorgas, sowie es aus den Entwicklungströgen kam, durch den beistehend skizzirten Apparat (Fig. 11). Das bleierne Gasleitungsrohr *x* spaltet sich in zwei Arme, von denen je einer in einen Bleicylinder von etwa 12 Zoll Höhe (I und II) einmündet und bis nahe an den Boden desselben geht. Die Cylinder können durch die Trichter *e* und *f* mit Wasser gefüllt und durch die Pfropfen *g* und *h* wieder entleert werden.

Fig. 11.

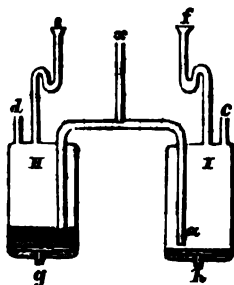
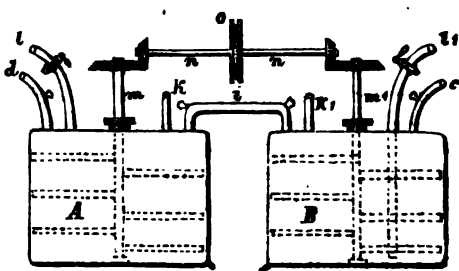


Fig. 12.



Diese Einrichtung dient als Wechselhahn, um das Gas entweder aus *c* oder aus *d* austreten zu lassen und somit entweder in den Absorbirer *a* oder in den Absorbirer *b* einzuleiten. In dem bezeichneten Falle z. B. kann das Gas aus *x* nur durch *a* in I eintreten und durch *c* weiter gehen, weil *b* abgesperrt ist. Soll es aber durch II und *d* gehen, so entleert man II durch *g* und füllt I durch *f*.

Die Absorbirer selbst zeigt die folgende Skizze (Fig. 12). Es sind Cylinder von starkem Blei *A* und *B*, $2\frac{1}{2}$ Fuss weit und 2 Fuss hoch, mit folgenden Theilen: *c* und *d* sind Leitungsrohre für Chlorgas (entsprechend den aus I und II austretenden Röhren); *i* Kommunikationsrohr für Chlorgas zwischen *A* und *B*; *k* und *k*₁ Ausführungsrohre

in den Schornstein mit (nicht gezeichneten) Wasserventilen; l und l_1 sind Dampfrohre; m und m_1 eiserne, mit Blei überzogene Rührvorrichtungen, welche von der gemeinschaftlichen Welle n aus in Bewegung gesetzt werden; o eine auf dieser Welle sitzende Schnurscheibe. Von o aus geht eine endlose Schnur über eine andere Scheibe, welche von einem Knaben mittels einer Kurbel umgedreht wird. Der Betrieb wird von selbst klar sein. Zuerst strömt z. B. das Gas durch c nach B ein. Was hier nicht absorbirt wird, geht durch i nach A und wird hier durch frische Kalkmilch in B vollständig fixirt, so dass durch k so gut wie kein Chlorgas in den Schornstein geht. Der Dampf durch l und l_1 dient nur zur Einleitung der Reaction. Ist nun die Kalkmilch in B vollständig gesättigt, so wechselt man den Weg des Gases um, nachdem man den Inhalt von B abgelassen und durch frische Kalkmilch ersetzt hat. Jetzt streicht also das Chlorgas erst durch d in den halb gesättigten Inhalt von A , dann durch i nach B und durch k_1 in den Schornstein. Die Arbeit geht sehr glatt und einfach vor sich; die Absorption war so gut, dass der Verf. nirgends einen Chlorgeruch bemerken konnte. In ganz anderem, grossartigem Maassstabe, aber ganz nach demselben Principe, ist die Einrichtung einer andern Fabrik in Lancashire. Hier ist eine ganze Reihe gusseiserner Kessel von 9 Fuss Durchmesser und eben derselben Tiefe, mit Steinplatten bedeckt, vorhanden. Je zwei von diesen arbeiten zusammen genau in der eben beschriebenen Weise. Das Chlorgas wirkt nur sehr wenig auf das Gusseisen ein, weil die Kessel immer nahezu voll erhalten und überdies ihre Innenwände durch die heftige Agitation der Rührwellen fortwährend mit Kalkmilch bespritzt werden. Ein solcher Kessel sättigt sich je ein Mal in drei Tagen und producirt dann je $8\frac{1}{2}$ Ctr. chloresaures Kali. Die Kalkmilch wird so angemacht, dass sie beim Umrühren 8° Tw. (= 1,040 spec. Gewicht) zeigt. Nach vollständiger Sättigung soll die Dichtigkeit der Lösung 28° Tw. (= 1,140 spec. Gewicht) sein. Die Flüssigkeit ist dann rosenroth und fast ganz klar, bis auf den dem Kalke beigemischten Sand, Thon u. dergl.; doch lassen sich auch die letzten Antheile des Kalkes kaum vollständig in Lösung bringen. Die rothe Färbung rührt bekanntlich von übermangansaurem Salze her; wenn auch der Kalk ganz frei von Mangan wäre, so würde doch eine Spur davon, aus den Chlorblasen mit fortgerissen, zur Färbung hinreichen. Man lässt die Lösung in hohen Gefässen sich klären und zieht sie dann in die Abdampfkessel ab. Der Satz wird noch ein Mal mit Wasser aufgerührt und gewaschen. Er wird übrigens auch dann noch nicht weggeworfen, sondern in einer eigenen Chlorblase mit Salzsäure behandelt, und das entwickelte Chlor in einer besonderen Chlorkalkkammer zu Gute gemacht. Das hierbei erhaltene Produkt eignet sich jedoch nicht zu käuflichem Chlorkalk,

sondern kann nur zum Anmachen von Kalkmilch für den Absorptionsapparat dienen.

Während des Abdampfens der Lösung von chlórsaurem Kalk, welches in gusseisernen Kesseln erfolgt, wird die erforderliche Quantität Chlorkalium zugesetzt, am besten, wenn das specifische Gewicht der Flüssigkeit auf 1,180 gestiegen ist. Das Chlorkalium muss genau hinreichen, um alles chlórsaurc Kalksalz in Kalisalz umzusetzen. Man führt jedoch nur selten analytische Bestimmungen der Lösungen zu diesem Zwecke aus, sondern richtet sich mit dem Zusatze meist nur nach dem specifischen Gewichte der Lösungen. Das Chlorkalium braucht nicht sehr rein zu sein, da seine hauptsächlichste Verunreinigung, das Chlornatrium, ohnehin später in der Mutterlauge bleibt; immerhin ist aber doch eine grössere Reinheit des Salzes vorzuziehen und jetzt ja mit Hilfe der Stassfurter Fabriken leicht zu erlangen. Vor deren Entstehen verwendeten die englischen Fabriken ausschliesslich Chlorkalium aus Kelp, mit einem manchmal kaum auf 60 Procent steigenden Gehalte an reinem Salze. In einer Fabrik wurde dem Verfasser (vor vier Jahren) darüber geklagt, dass die Aufarbeitung der Mutterlaugen grosse Schwierigkeiten habe; zum grossen Theile mag dies an der Anwendung von unreinem Chlorkalium gelegen haben; denn in anderen Fabriken wiederholte sich die Klage lange nicht in demselben Masse. Ja es ist dem Verf. sogar ein Fall bekannt, wo der Werkführer ohne Mitwissen des Principals sein (sehr unreines) Chlorkalium umkrystallisirte, weil er dann eine grössere Ausbeute an chlórsaurem Kali erhielt.

Wenn das spec. Gewicht der Lösung auf 56° Tw. (= 1,280) gestiegen ist, lässt man zum ersten Male krystallisiren; die Mutterlauge wird auf 70° Tw. (= 1,350 spec. Gewicht) concentrirt und nochmals krystallisiren gelassen. Zuweilen, namentlich in grösseren Fabriken, muss man noch eine dritte Krystallisation vornehmen, ehe man alles verwerthbare Salz erhalten hat. Auch das bei der ersten Krystallisation fallende Salz muss noch ein Mal umkrystallisirt werden, ehe es für den Handel geeignet ist; die später fallenden Salze mehrmals. Beim Umkrystallisiren löst man das Salz in kochendem Wasser bis zum spec. Gewicht 1,160 auf, zuweilen nur mit Dampf, ohne besonderen Wasserzusatz. Die erste Krystallisation kann man unbedenklich in gusseisernen Gefässen vornehmen; doch würden auch schon dazu sehr flache Bleigefässe vorzuziehen sein. Das Umkrystallisiren ist jedenfalls in Blei oder Steinzeug vorzunehmen. Man legt, wie gewöhnlich, zur Erleichterung der Krystallisation Bleistreifen oder Stäbe ein, und wenn man grosse tafelförmige Krystalle erhalten will, ist es im Winter räthlich, die Krystallisation dadurch zu verlangsamen, dass man die Gefässe mit einem Mantel umgiebt und 24 Stunden lang

Dampf zwischen diesen und das Gefäss einströmen lässt. Denselben Zweck wird man natürlich durch Umgeben mit schlechten Wärmeleitern erreichen können. Ein besonderer Vortheil, um recht schöne und reine Krystalle zu erhalten, welcher dem Verf. mitgetheilt wurde, welcher aber selbst der Mehrzahl der englischen Fabriken unbekannt ist, besteht in Folgendem: Beim Wiederauflösen der ersten Krystalle setzt man auf 400 Gallons Flüssigkeit 10 Pfd. (engl.) krystallisirte Soda zu. Das macht mithin auf 10 Hektoliter geradezu 2,5 Kilogr. krystallisirte Soda. Indem die Soda den Kalk niederschlägt, reißt das Kalkcarbonat Eisenoxydhydrat u. s. w. mit sich nieder, so dass die Lösung nach dem Klären nur noch eine geringe Menge Chlornatrium enthält, welches der Krystallisation nicht hinderlich ist. Die Krystalle lässt man in Trichtern aus mit Blei überzogenem Eisen abtropfen, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie. In einer Fabrik fand der Verf. hierzu eine auf 65 bis 70° C. geheizte Trockenkammer vor, in welcher ringsum mit Schiefer bedeckte Fächer für das Salz angebracht waren; eine bessere Einrichtung sah er jedoch in anderen Fabriken, nämlich einen flachen Kasten aus Bleiblech, gestützt durch einen Holzrahmen und auf der Oberseite noch mit einem vorstehenden Rande eingefasst. Das zu trocknende Salz wird auf den Kasten geschafft, so viel als der Rand desselben erlaubt, und in das Innere des Kastens wird Dampf eingeleitet, wodurch man also das Trocknen ohne die mindeste Gefahr einer Ueberhitzung vornehmen kann. Das getrocknete Salz lässt man gut abkühlen und verpackt es erst dann. Wenn, wie es häufig geschieht, gemahlenes Salz verlangt wird, so siebt man meist die grösseren Krystalle zum Verkauf als solche ab und verwendet nur das Feine zum Mahlen. Dieses selbst ist aber immer eine sehr missliche Operation, obwol man zu diesem Zwecke Walzen anwendet, welche mit einer eigenen Composition überzogen sind, um eine Explosion zu verhindern. Trotzdem kommt es doch hin und wieder vor, dass eine Mühle in die Luft fliegt. Der Verf. ist überzeugt, dass man das Mahlen ganz vermeiden kann, wenn man beim Krystallisiren genau wie bei der Raffinirung des Salpeters verfährt, d. h. durch unausgesetztes Rühren ein feines Krystallmehl darstellt. Es kann gar keinem Zweifel unterliegen, dass man dann auch gar kein Umkrystallisiren vorzunehmen braucht, da man schon durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser alles Chlorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium wird entfernen können, bei der grossen Verschiedenheit in ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser gegen das chlorsaure Kali. Bringt man ja doch durch dieses Verfahren schon die Verunreinigungen im Salpeter mit Leichtigkeit ohne zweites Umkrystallisiren auf $\frac{1}{10}$ Procent herab, worauf es beim chlorsauren Kali gar nicht ankommt. Fachmänner, denen der Verf. diesen Vorschlag

machte, haben ihn mit grosser Billigung aufgenommen; in praktischer Durchführung hat er ihn jedoch noch nicht beobachtet.

Der Verf. erwähnt schliesslich noch, dass nach einer ihm zuverlässig scheinenden Angabe in einer Fabrik für jeden Centner chlor-sauren Kalis $6\frac{2}{3}$ Centner Braustein von 60 Procent Gehalt an Mangansuperoxyd verbraucht wurde.

Die Abhandlung über die Verwendung des Chlorcalciums von J. Nicklès¹⁾ sei nun ausführlich mitgetheilt²⁾. Bekanntlich zeichnet sich das Chlorcalcium im festen Zustand durch die Eigenschaft aus, aus der Atmosphäre Feuchtigkeit anzuziehen und wird deshalb in den chemischen Laboratorien zum Austrocknen von Gasen, sowie zum Entwässern mancher Flüssigkeiten und, wie auch zuweilen in der Industrie, zur Herstellung einer trocknen Atmosphäre benutzt. Schon vor mehr als vierzig Jahren benutzte Leuchs (in Nürnberg) die hygroskopischen Eigenschaften des Chlorcalcium zum Auffangen des Staubes in Zimmern mittelst Tüchern oder Stricken, welche mit Chlorcalcium imprägnirt worden; letzteres erhält die Pflanzenfaser in einem solchen Zustand von Feuchtigkeit, dass sich leichte Körper an sie hängen. Ebenso empfahl Leuchs, das zum Besprengen der Strassen dienende Wasser mit Chlorcalcium zu versetzen, damit die besprengten Theile länger feucht bleiben. Dass dies wirklich der Fall ist, liess sich bei einem Versuch beobachten, der im J. 1859 in Lyon mit salzsaurehaltigem Wasser angestellt wurde. Die Säure verband sich mit den Kalktheilen des Staubes und bildete Chlorcalcium, dessen hygroskopische Eigenschaften bald deutlich hervortraten. Versuche derselben Art wurden 1861 zu Nancy, jedoch mit bereits fertigem, aus einer Leimsiederei bezogenen Chlorcalcium abgeführt. Die Lösung des Salzes zeigte 14° B. und enthielt ziemlich 15 Proc. trocknes, wasserfreies Chlorcalcium; das Sprengwasser wurde mit 50 Proc. dieser Lösung versetzt. Der Stanislausplatz wurde zur Hälfte mit diesem, zur andern Hälfte mit gewöhnlichem Wasser besprengt und zwar im Juli des genannten Jahres und der Versuch wurde mehrere Wochen hindurch fortgesetzt; es ergab sich, dass bei Anwendung von Chlorcalcium nur viermal wöchentlich gesprengt zu werden brauchte, während dies bei Benutzung von gewöhnlichem Wasser dreimal täglich geschehen musste. — Ausser der Eigenschaft, Feuchtigkeit anzuziehen, besitzt das Chlorcalcium auch die, sich erst bei einer sehr hohen Temperatur zu verflüchtigen und

1) Jahresbericht 1867 p. 191.

2) Dingl. Journ. CLXXXIX p. 269; Polyt. Centralbl. 1868 p. 344; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 116; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 14.

wenn es sich bei Gegenwart von Luft oder Wasserdampf unter Mitwirkung von Wärme zersetzt, so bleibt Aetzkalk zurück, welcher bekanntlich selbst bei den höchsten Temperaturgraden nicht flüchtig ist. Demnach würde bei Anwendung von Wasser, welches Chlorcalcium enthält, zum Löschen von Bränden zwischen die Luft und den brennenden Körper eine indifferente, unverbrennliche und feuerbeständige Substanz gelangen, welche dem Weitergreifen des Feuers sofort entgegenwirken müsste, insofern der brennbare Gegenstand sofort vom Zutritt der Luft abgeschlossen wird. Allerdings hat die Löschmannschaft nicht immer Chlorcalcium bei der Hand; man könnte aber in den Dachgeschossen Behälter aufstellen, die mit Wasser gefüllt sind, worin eine bestimmte Menge Chlorcalcium gelöst ist; beim Bedarf würde dann ein an diesen Behältern angebrachter Hahn geöffnet und der brennende Theil mit der Chlorcalciumlösung benetzt werden. Die Behälter könnten auch selbst im Winter gefüllt erhalten werden, da Chlorcalcium enthaltendes Wasser weit weniger leicht gefriert als reines Wasser. Dieses Verfahren ist schon in den vierziger Jahren von Gaudin mit bestem Erfolg ausgeführt worden. Dieser Versuch blieb zunächst ohne unmittelbare Nachahmung; die Sache tauchte indessen im J. 1856 unter einem andern Namen von Newem auf. In diesem Jahre empfahl L. Masson in Brüssel, die Jacken und Beinkleider der Löschmannschaft mit Chlorcalcium zu imprägniren, sowie Schutzdecken anzufertigen, welche aus einem dichten und festen, stark mit Chlorcalcium imprägnirten Gewebe bestehen und beim Ausbruch eines Feuers entweder über die zu schützenden Gegenstände, z. B. über Betten, Möbeln etc. gebreitet oder auch zum Einhüllen eines aus den Flammen zu rettenden Menschen angewendet werden könnten. Freilich ist reines Chlorcalcium viel zu leicht löslich in Wasser, als dass es in den mit ihm imprägnirten Kleidungsstücken oder Holzgegenständen lange haften könnte; überdies behalten die auf diese Weise behandelten Gegenstände fortwährend einen sehr unbequemen, für ihre Conservirung sehr nachtheiligen Zustand von Feuchtigkeit bei. Dessenungeachtet braucht man von seiner Benutzung als Schutzmittel gegen Feuergefahr nicht abzusehen. Auch ist obiges Hinderniss von Schattmann in Buchweiler kürzlich durch Zusatz einer bestimmten Menge Kalkmilch zu der Chlorcalciumlösung und innige Vermischung beider Flüssigkeiten beseitigt worden; es entsteht dabei ein Calciumoxydchlorid, welches nur schwer löslich ist und vom Wasser nur wenig aufgenommen wird. Um das Holz äußerlich unverbrennlich zu machen, erhält dasselbe zwei Anstriche einer Lösung von Chlorcalcium von 14^o B. und 15 Proc. wasserfreies Chlorcalcium enthaltend, die mit gleichen Gewichtstheilen von fettem, nach dem gewöhnlichen Verfahren zu Brei gelöschtem Kalk versetzt wird. Dieses Gemisch bildet eine

der Kalkmilch ähnliche Flüssigkeit, welche mit einem gewöhnlichen Mauer- oder Tüncherpinsel aufgetragen wird. Die Kosten eines solchen zweimaligen Anstrichs lassen sich auf 5 Frcs. pro 100 Qdtn. veranschlagen, wovon 1 Frc. auf das Chlorcalcium und 4 Frcs. auf die Kalkmilch zu rechnen sind. Dieses Verfahren ist in Strassburg bereits überall da in Anwendung, wo es sich anwenden lässt. Der Kalk wird, anstatt mit Wasser, mit der Chlorcalciumlösung angerührt und die auf diese Weise erhaltene Farbe oder Tünche wird in der gewöhnlichen Weise aufgetragen. Die Verwendungsweisen, deren das Chlorcalcium fähig ist, beschränken sich indessen nicht auf das im Vorstehenden Angegebene. So dient es z. B. auch noch zur Fabrikation des Steinbühler Gelb¹⁾, welches aus einem durch gegenseitige Zersetzung von chromsaurem Kali und Chlorcalcium dargestellten chromsauren Kalk besteht, sowie zu der Darstellung eines schwefelsauren Kalks von eigenthümlichem Korn (Annaline)²⁾, welcher manchem Papierzeug zugesetzt wird. Ferner wird das Chlorcalcium von Ransome in Ipswich zur Darstellung von künstlichem Sandstein benutzt.

E. Müller³⁾ (in Berlin) äussert sich gutachtlich über die Strassenbesprengung mit Chlorcalcium und ähnlichen zerfliesslichen Salzen (wie Chlormagnesium etc.) und empfiehlt dieselbe nur bedingt.

Brom.

Balard⁴⁾, der Entdecker des Broms, giebt in den Juryberichten der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 eine Schilderung des gegenwärtigen Standes der Bromfrage, wobei er hinsichtlich der Darstellung sich auf das bezieht, was er im *Dictionnaire de chimie industrielle*⁵⁾ darüber gesagt. Die Verwendung des Broms in der Industrie wird sich nach Balard auf folgende Eigenschaften stützen: Das Brom ist minder kräftig in seiner Wirkung als das Chlor, welches oft die organischen Verbindungen total zerstört, doch energischer wirkend als das Jod, mit welchem man öfters die gewünschten Reaktionen nicht hervorzubringen vermag. Vor dem Jod hat das Brom den Vorzug, dass es ein kleineres Atomgewicht hat (mit 80 Kilogr. Brom erreicht man die nämliche Wirkung wie mit 127 Kilogr. Jod). Es

1) Jahresbericht 1859 p. 269.

2) Jahresbericht 1861 p. 608; 1862 p. 622; 1864 p. 260. (Vergl. diesen Jahresbericht unter „Kalkpräparate“.)

3) E. Müller, Deutsche Bauzeitung 1868 No. 18; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 480; Polyt. Centralbl. 1868 p. 834.

4) Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 119.

5) Dictionnaire de chimie industrielle, Paris 1864 Tome III p. 383.

ist ferner weit billiger. Bei der Herstellung der äthylirten und methy-
lirten Rosaniline, (Hofmann's Violett und Blau) wendet man bereits
mit Erfolg die Verbindungen der Alkoholoradikale mit Brom anstatt
der entsprechenden Jodverbindungen an. In einigen Kattundruckereien
soll man (unser Gewährsmann ist Balard! d. Red.) ein Gemisch
von Brom mit Thon bei zarten Nuancen anstatt des Chlorkalkes als
Eulavage anwenden. Während des Bürgerkrieges in der Union
ist das Brom in den Hospitälern vielfach zur Desinfektion der Luft
benutzt worden. Da das Brom, mit Wasser zusammengebracht, das-
selbe nicht zersetzt und mit demselben keine Säure bildet, wie es bei
dem Chlor der Fall ist, so bleibt seine Thätigkeit ausschliesslich den
organischen Gebilden und Verbindungen vorbehalten, die in der Luft
enthalten sein mögen. Sein Siedepunkt (63°) gestattet das Quantum,
das in einer gegebenen Zeit in einem bestimmten Raum verdampfen
soll, auf das genaueste zu bestimmen. Es kann daher nicht fehlen,
dass das Brom in kurzer Zeit an die Stelle des Chlors zu Desinfektions-
zwecken allgemein benutzt werden wird.

Ueber die Stassfurter Bromfabrikation (aus den Carnalliten und Kainiten) ¹⁾, der wir aufrichtigen Herzens ein fröhliches
Gedeihen wünschen, sind ausser von Balard in den oben citirten
Berichten, Notizen von F. Michels ²⁾ veröffentlicht worden.

Baudrimont ³⁾ beschreibt ein Verfahren zur Nachweisung
eines Chlorgehaltes im Bromkalium, welches darauf beruht, dass
man zunächst durch Kochen mit Bromwasser das etwa vorhandene
Jod entfernt, die Lösung zur Trockne verdampft, und das Chlor durch
Ausfüllen mit titrirter Silberlösung sucht. Chlorkalium erfordert viel
mehr Silberlösung zum Ausfüllen als dieselbe Gewichtsmenge Brom-
kalium. Für 1 Grm. Bromkalium braucht man 1,428 Grm. Silber-
nitrat, für 1 Grm. Chlorkalium 2,278 Grm. des Silbersalzes. Be-
züglich der Details siehe die Abhandlung.

Jod.

Lauroy ⁴⁾ (in Paris) liess sich (für Frankreich) eine neue
Methode der Jodgewinnung aus dem Varech patentiren. Nach-
dem durch Concentration und Erkaltenlassen der Lauge die schwer
löslichen Salze abgeschieden, wird die Flüssigkeit mit Salzsäure

1) Jahresbericht 1867 p. 194.

2) Siehe unter „Kalisalze“. (Vergl. ferner Dingl. Journ. CLXXXVI
p. 420; Polyt. Centralbl. 1868 p. 262.)

3) Baudrimont, Chem. News 1868 No. 452 p. 58; Dingl. Journ.
CXC p. 120.

4) Lauroy, Monit. scientif. 1868 p. 1049.

gesättigt und nachdem der entstehende Niederschlag getrennt, mit salpetrigeauren Dämpfen behandelt, wie sich dieselben bei der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Körper, auf arsenige Säure etc. bilden. Enthalten die Dämpfe viel Stickoxyd, so mischt man sie vorher mit Luft, um sie in Untersalpetersäure überzuführen. Die Fällung des Jods erfolgt durch die Untersalpetersäure vollständig. Das Brom wird dadurch nicht frei gemacht. Nachdem das Jod abgeschieden, werden die Mutterlängen in gewöhnlicher Weise verarbeitet. In seinem Anstellungsberichte giebt Balard¹⁾ eine ausführliche Schilderung des gegenwärtigen Zustandes der Jodfabrikation (Verarbeitung des Varechs nach dem Verfahren von Courmerie und von Moride; Jod aus den Salpetergrübereien Peru's. In Bezug auf letzteren Punkt wird hervorgehoben, dass die tägliche Gewinnung von Jod aus Chilisalpeter 80 Pfund ausmacht). G. Leuchs²⁾ macht auf das Vorhandensein von Jod im Gichtstaube der Eisenhöfen aufmerksam.

Ad. Bobierre³⁾ (in Nantes) bestimmt den Werth des käuflichen Jods auf titranalytischem Wege mit Hilfe von arsenigeaurem Natron (genau nach Penet-Mohr), nur substituirt er der Jodstärke-Reaktion die von Moride⁴⁾ 1852 vorgeschlagene Reaktion mit Benzol, in welcher das Jod mit lebhaft rother Farbe sich löst.

Salpetersäure.

Ueber das treffliche Reagenz auf Salpetersäure von C. D. Braun⁵⁾, welches hinsichtlich seiner Schärfe nichts zu wünschen übrig lässt, macht R. Böttger⁶⁾ folgende Bemerkungen: „Bringt man in ein kleines Porcellanschälchen 1 Cubikcentimeter reine concentrirte Schwefelsäure, fügt derselben tropfenweise $\frac{1}{2}$ Cubikcentimeter schwefelsaure Anilinlösung zu und hierauf die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit oder die kaum wägbare Spur eines salpetersauren Salzes, z. B. den Salzurückstand eines zur Trockne abgedampften Mineral- oder Brunnenwassers u. s. w., und rührt das

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 124—131.

2) G. Leuchs, d. Jahresbericht p. 15.

3) Ad. Bobierre, Chemic. News 1868 No. 470 p. 265; Monit. scientif. 1868 p. 951.

4) Moride (1852), Compt. rend. XXXV p. 789; Journ. f. prakt. Chemie LVIII p. 317; Pharm. Centralbl. 1853 p. 127; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1852 p. 719.

5) Jahresbericht 1867 p. 197.

6) R. Böttger, Jahresbericht d. physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1866/67 p. 18.

Ganze langsam mit einem Glasstäbchen um, so erscheinen in wenig Augenblicken *prachtvoll roth* gefärbte Streifen oder Zonen, und schließlich färbt sich die gesamte Flüssigkeit, in Folge der Bildung von sogenanntem *Fuchsin*, *rosaroth*. Dieses Verfahren lässt sich, unseren Beobachtungen zufolge, auch auf *chlorsaure Verbindungen* mit Vortheil anwenden. Setzt man nämlich dem genannten Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und schwefelsaurer Anilinklösung ein noch so winzig kleines Partikelchen einer chlorsauren Verbindung zu, so sieht man das Ganze augenblicklich sich *prachtvoll blau* färben. Auf diese Weise vermochten wir in der Zündmasse eines einzigen Zündhölchens älterer Art (eines sogenannten *Tupfhölchens*, welches sich bei Berührung von Schwefelsäure entzündet) die Anwesenheit von chlorsaurem Kali, und in der Zündmasse eines sogenannten *Salonhölchens* (welches sich durch blosse Friktion entzündet), die Anwesenheit einer salpetersauren Verbindung zu constatiren. Ausser der Salpetersäure oder der salpetersauren Verbindungen giebt die von Braun entdeckte Reaction auch die *salpetrige Säure*, resp. deren Salze; diese Methode leidet daher mit fast *allen übrigen* Reactionen auf Salpetersäure an gleichem Uebelstande. Ob aber gleichzeitig salpetrige Säure anwesend ist, lässt sich, wenn nur Spuren davon zugegen sind, bekanntlich am besten mit durch schwache Schwefelsäure angesäuertem Jodkalium-Stärkekleister erkennen.“

Im Jahre 1867 ist eine Methode der Salpetersäurebestimmung von G. C. Nöllner¹⁾ mitgetheilt worden, welche darauf beruht, dass das salpetersaure Ammoniak in Weingeist, selbst in absolutem, leicht löslich ist, während die meisten anderen Salze, und namentlich schwefelsaures Ammoniak darin unlöslich sind. W. Span²⁾ (in München) hat nun, auf Wittstein's Veranlassung, diese Methode geprüft und sehr ungünstige Resultate damit erhalten. Salpeter, Kochsalz, Glaubersalz, schwefelsaures Kali, von jedem 5 Gran, und schwefelsaures Ammoniak 10 Gran, wurden in einem Becherglas mit sehr wenig Wasser übergossen und zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt. Diese concentrirte Lösung wurde mit dem 6- bis 8fachen Volumen 93procentigem Alkohols vermischt, der sofort reichlich entstandene Niederschlag nach 24 Stunden von der Flüssigkeit getrennt, mit 93procentigem Alkohol ausgewaschen und entfernt. Sämmtliche weingeistige Flüssigkeiten, welche nur noch salpetersaures Ammoniak enthalten sollten, versetzte man mit einer Lösung von 30 Gran Kali-

1) Zeitschrift für analyt. Chemie 1867 p. 375.

2) W. Span, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 264; Ballet. de la soc. chim. 1868 Juillet p. 27; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 354; Polyt. Notizbl. 1868 p. 92; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 85.

hydrat in 300 Gran 93procentigem Alkohol, liess wieder einen Tag stehen, sammelte den entstandenen sehr geringen Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wusch mit Alkohol aus und bestimmte sein Gewicht. Er wog 0,6 Gran, enthielt aber gar kein salpetersaures Salz, sondern nur schwefelsaures Kali nebst Spuren von Chlornatrium. Obgleich nun zugegeben werden kann, dass bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln, sowie bei Anwendung von absolutem Weingeist, die Quantität des durch das Aetzkali erzeugten Niederschlages etwas grösser ausgefallen sein würde, so muss doch, „in Erwägung, dass der Niederschlag gar kein salpetersaures Salz enthielt, geschlossen werden, dass diese Methode der Salpetersäurebestimmung selbst für technische Zwecke ganz unbrauchbar ist.“ C. Nöllner¹⁾ hat nun auf Grund von Versuchen, namentlich der Wiederholung der Span'schen Versuche, den Beweis geliefert, dass trotz Span und Wittstein seine Methode sehr brauchbar sei und zuverlässige Resultate liefere. (Wir nehmen die Gelegenheit wahr, die Nöllner'sche Salpetersäurebestimmung *verständigen Experimentatoren warm zu empfehlen!* D. Red.)

Sauerstoffgas.

Clomadene und Moret²⁾ empfehlen die Darstellung des Sauerstoffs durch Zersetzen der Schwefelsäuredämpfe, eigenthümlicherweise, ohne dabei der Arbeiten von Deville und Debray³⁾ und der von Luca⁴⁾ zu gedenken.

Auch Archereau's Verfahren⁵⁾ ist von neuem beschrieben worden.

E. Saint-Edme⁶⁾ giebt in einer längeren Abhandlung eine historische und kritische Uebersicht der in dem letzten Decennium vorgeschlagenen Methoden der Sauerstoffdarstellung zu technischen Zwecken und hebt die Wichtigkeit des Sauerstoffgases für metallurgische und Beleuchtungszwecke hervor.

Nach R. Böttger⁷⁾ besteht eine sehr einfache Bereitungsweise von chemisch reinem, weder Spuren von Chlor noch Ozon

1) C. Nöllner, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 54; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 354; Chemic. News 1868 No. 429 p. 92.

2) Clomadene u. Moret, Annal. du Génie civil 1868 Oct. p. 741; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1465.

3) Jahresbericht 1861 p. 191.

4) Jahresbericht 1861 p. 192.

5) Monit. scientif. 1868 p. 1085.

6) E. Saint-Edme, Annal. du Génie civil 1868 Juillet p. 465.

7) R. Böttger, Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a/M. per 1866/67 p. 69; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 316.

enthaltendem Sauerstoffgase besteht darin, dass man trocknes, fein zerriebenes übermangansaures Kali in einer kleinen Glasretorte oder Kugelhöhre schwach erhitzt. Man erhält dabei zwar nur circa 10 Proc. des in dem genannten Salze enthaltenen Sauerstoffs, indess lässt sich der nicht unbedeutende lockere und staubtrockene Rückstand des zerlegten Salzes, welcher aus einem Gemisch von mangansaurem Kali und Manganoxyd besteht, sehr leicht auf bekannte Weise wieder in übermangansaures Kali überführen.

Ueber Mallet's Verfahren der Sauerstoff- (und Chlor-) Darstellung mittelst Kupferchlorür, das bereits im vorigen Jahresberichte¹⁾ kurz erwähnt wurde, ist nun²⁾ ausführlich geschrieben worden. Früher wurde unter anderen Vorzügen des neuen Verfahrens angeführt, dass man durch blossen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu dem wiederbelebten Rohmaterial auch Chlor darzustellen im Stande ist. Der Verf. hält es nun mit Recht für nöthig, diesen Gegenstand etwas näher zu erörtern, da diesem Verfahren allem Anscheine nach durch Vermittelung mehrerer neu beobachteter oder weniger bekannter Reaktionen eine gewisse Tragweite gesichert sein dürfte. Die Bindung von atmosphärischem Sauerstoff durch Kupferchlorür ermöglicht einerseits die blosse Entwicklung dieses Sauerstoffes, wenn man solchen darstellen will, andererseits die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure und die Entwicklung von Chlor, wenn die Darstellung des letzteren beabsichtigt wird. Die Absorption des Sauerstoffes durch das Kupferchlorür erfolgt von selbst; bei gewöhnlicher Temperatur und gehörigem Feuchtigkeitsgrade der Luft geht sie, namentlich bei öfterer Erneuerung der Oberfläche, binnen einigen Stunden vollständig vor sich; bei erhöhter Temperatur findet sie rascher statt; die wichtigste Thatsache ist aber folgende: bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C. und noch höheren Graden, und bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserdampf, erfolgt diese Sauerstoffabsorption oder die Wiederbelebung des Kupferchlorürs beinahe augenblicklich. Dies lässt sich nachweisen mittels eines Kolbens, welcher einige Gramme Kupferchlorür enthält und mit einer graduirten Glasglocke in Verbindung steht. Diesen Kolben erhitzt man und bringt mittels einer passenden Vorrichtung einige Tropfen Wasser auf die Substanz, indem man während dieser kurzen Zeit die Communication mit der äusseren Luft bestehen lässt. Die Sauerstoffabsorption findet augenblicklich statt, und das Sperrwasser steigt in der Glocke

1) Jahresbericht 1867 p. 215.

2) Compt. rend. LXVI p. 349; Monit. scientif. 1868 p. 262; Chemical News 1868 No. 454 p. 76; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 196; Polyt. Centralbl. 1868 p. 985.

Wagner, Jahresber. XIV.

auf. Sobald dann im Apparate die Temperatur und der Druck, welche beim Beginn des Versuches stattfanden, wieder hergestellt sind, lässt sich nachweisen, dass der Sauerstoff gänzlich absorbiert ist, wenn die dazu hinreichende Substanzmenge angewendet ward. Auf diese Weise lässt sich das Kupferchlorür binnen wenigen Minuten wieder oxydiren, und zwar bei einer Temperatur, welche von der zur Desoxydierung angewendeten nur wenig abweicht, was in Hinsicht auf einen möglichst ununterbrochenen Betrieb ein bedeutender technischer Vortheil ist. Giesst man nun auf das zwischen 100 und 200° C. erhitzte Kupferchlorür bei Luftzutritt tropfenweise gewöhnliche käufliche Chlorwasserstoffsäure, so wird nur Wasserdampf frei; wenn der Zusatz der Säure langsam genug geschieht, die Oberfläche der Substanz genügend erneuert und hinlänglicher Luftzutritt gestattet wird, so ist der Chlorwasserstoffsäuregeruch kaum zu bemerken, und binnen sehr kurzer Zeit verwandelt sich das Chlorür in wasserfreies Chlorid CuCl , welches beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe sofort Chlor entwickelt. Die gleichzeitige Absorption von Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure ist eine in technischer Beziehung so wichtige, als in wissenschaftlicher Hinsicht interessante Erscheinung, insofern die Gewinnung des Chlors der Chlorwasserstoffsäure hier, und zwar in durchaus unmittelbarer Weise, durch die atmosphärische Luft vermittelt wird. Bei Anwendung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure findet derselbe Vorgang statt, und zwar weit vollkommener, vorausgesetzt, dass das Gas, wie dies fast stets der Fall ist, eine gewisse Menge Wasserdampf enthält, und genügender Luftzutritt besteht. Damit das Kupferchlorür Sauerstoff absorbiren kann, ist die Gegenwart von Wasser erforderlich. Bei Anwendung hoher Temperaturen geht sowol die Oxydierung als auch die Chlorirung sehr rasch vor sich, und man erzielt auch den bedeutenden Vortheil, dass man trockne Produkte erhält, ein wichtiger Umstand, da vorhandener Wasserdampf oft sehr störend ist und die Apparate leicht angreift. Der Verf. benutzt sowol zur Zersetzung als zur Wiederbelebung rotirende gusseiserne, im Innern mit einem geeigneten Futter versehene Retorten, deren Material durch dieses Futter gegen zerstörende Wirkungen der Beschickung wie der Produkte hinlänglich geschützt wird. Die angegebenen Reaktionen wurden mit solchen Materialmengen hervorgebracht, dass bei jeder Operation mehrere Kubikmeter Sauerstoff, beziehentlich Chlor, resultirten. Bei der Ausführung dieses Verfahrens in grossem Maassstabe kann man rechnen, dass 100 Kilogr. Kupferchlorür, zur Erleichterung der Manipulationen mit einer zweckmässigen Menge indifferenter Substanz gemengt, 3 bis $3\frac{1}{2}$ Kubikmeter Sauerstoff und 6 bis 7 Kubikmeter Chlor zu geben vermögen. Da man nun binnen 24 Stunden mindestens 4 bis 5 Operationen auszuführen vermag, so wird man mit

100 Kilogr. Rohmaterial innerhalb dieser Zeit 15 bis 18 Kubikmeter Sauerstoff oder 200 bis 300 Kilogr. Chlorkalk darstellen können. Der Preis des Rohmaterials beträgt nicht über 1 Frank per Kilogramm, und der Verlust hat sich stets als sehr gering herausgestellt, was auch einleuchtend ist, da die Beschickung aus den Retorten gar nicht herauskommt, sondern in denselben sämtliche Operationen durchzumachen hat.

C. Brunner¹⁾ empfiehlt zur Darstellung des Sauerstoffs im Grossen Kalibichromat und Schwefelsäure. Dass das genannte Salz bei Glühhitze einen Theil seines Sauerstoffs abgibt, ist längst bekannt, allein ebenso weiss man, dass dieses erst bei sehr starkem Glühen erfolgt, und schwerlich dürfte man auf den Einfall gerathen, auf diesem Wege eine Darstellung dieses Gases zu versuchen. Nach des Verf.'s Beobachtungen giebt dieses Salz bei einer vollen Rothglühhitze, wie sie eine Röhre von gutem böhmischen Glase (eine sogenannte Verbrennungsröhre) verträgt, noch keine Spur von Sauerstoffgas. Ganz leicht dagegen erfolgt die Entwicklung, wie schon vor längerer Zeit Balmain gezeigt hat²⁾, wenn dasselbe mit Schwefelsäure erwärmt wird. Es ist klar, dass in diesem Falle die Schwefelsäure sich mit dem Kali verbindet und die freiwerdende Chromsäure in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt. Es schien dem Verf. nicht unangemessen, diese Angabe, die bisher nicht zu allgemeiner Anwendung gekommen zu sein scheint, näher zu prüfen. Folgendes ist das Ergebniss dieser Untersuchung. Die Ausführung des Versuches geschieht am besten auf folgende Art. Man zerreibt gut getrocknetes, doppelt chromsaures Kali zu feinem Pulver, befeuchtet dasselbe mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in solcher Menge, dass es ein leicht zusammenbackendes Pulver darstellt, wie es eben noch bequem in den Destillirapparat eingefüllt werden kann³⁾. Dieser wird nun mit der Gasleitungsröhre versehen und erwärmt. Sehr bald, schon lange vor dem Glühen tritt die Entwicklung von Sauerstoffgas ein und geht mit der grössten Regelmässigkeit bis zu Ende der Operation, d. h. bis zum eben anfangenden Glühen des Apparates fort. In kleinem Maassstabe kann die Operation in einer kleinen Glasretorte oder in einer retortenförmig gebogenen Glasröhre

1) C. Brunner, Mittheil. der naturforschenden Gesellschaft in Bern No. 603—618 p. 310; Polyt. Notizbl. 1868 p. 59; Deutsche Industriezeit. 1858 p. 126.

2) Berzelius, Jahresbericht 1843 p. 24.

3) Das von Balmain angegebene Verhältniss von 4 Th. Schwefelsäure auf 3 Th. doppelt chromsaures Kali finde ich nicht zweckmässig. Bei einem solchen entwickelt sich zuerst viel Schwefelsäure, während sich das Salz in der Retorte auf das 3- und 4fache Volumen aufbläht.

geschehen. Man wird finden, dass aus jedem Gramm des Salzes etwa 110 Kubikcentimeter Sauerstoffgas erhalten werden ¹⁾. Es darf kaum bemerkt werden, dass bei der Darstellung in grösserem Maassstabe thönerne Retorten, nach Art der Leuchtgas-Retorten, angewendet werden könnten.

Das im Jahre 1851 von Boussingault ²⁾ vorgeschlagene Verfahren der Sauerstoffdarstellung aus der Luft mittels Bariumsuperoxyd, welches ohne Widerrede den Anstoss gegeben zu den späteren mit Erfolg gekrönten Versuchen der technischen Darstellung von Sauerstoffgas, ist bekanntlich im Grossen auf einige Schwierigkeiten gestossen, die Gondolo ³⁾ beseitigt zu haben vorgeibt. Boussingault's Methode gründet sich darauf, dass, wenn man Baryt in einem Porcellanrohre bis zum Dunkelrothglühen erhitzt und dann einen Luftstrom darüber streichen lässt, der Sauerstoff dieser Luft von dem Baryt absorbirt wird und letztere sich zu Bariumsuperoxyd umwandelt. Er beobachtete ferner, dass das entstandene Bariumsuperoxyd bei Hellrothglühhitze den aufgenommenen Sauerstoff mit solcher Leichtigkeit wieder abgibt, dass sich auf diese Thatsache ein vorzügliches Verfahren zur Darstellung des Sauerstoffgases gründen lässt, da man die Operation unter Wiederauftreten derselben Reaktion beliebig oft wiederholen kann. Das mehrseitige Bedürfniss der Industrie nach Sauerstoff brachte den Verf. auf den Gedanken, dieses Verfahren zur Darstellung grosser Sauerstoffmengen zu verwerthen. Durch die dem Verf. von Boussingault selbst gewordenen Rathschläge ist es ihm angeblich gelungen, diese Aufgabe zu lösen.

Der von dem Verf. zu diesem Zwecke angewendete Apparat hat nachstehende Einrichtung: Anstatt der Porcellanröhren benutzt er Röhren aus Gusseisen oder Schmiedeeisen, welche im Inneren mit einem Magnesia-Lutum und äusserlich mit Asbest beschlagen werden, um die aus der Porosität des Metalles erwachsenden Uebelstände, wie die Abnutzung der Röhren durch das Feuer, zu vermeiden. Diese Röhren liegen in einem aus Backsteinen gemauerten Ofen, dessen Züge zur beliebigen Regulirung des Feuers und somit zur Abänderung der Temperaturen, mit Schieberregistern versehen sind; so dass sich sowol Dunkelrothgluth- als Hellrothglühhitze ohne Schwierigkeit er-

1) Nach der Angabe von J. J. Pohl giebt 1 Kilogr. Kalibichromat mit 1319,2 Grm. englischer Schwefelsäure erhitzt, 112,9 Liter Sauerstoffgas. Vergl. Jahresbericht 1865 p. 273.

2) Jahresbericht 1855 p. 110; 1861 p. 192; 1864 p. 187.

3) Gondolo, Compt. rend. LXVI p. 488; Bullet. de la société chim. 1867 VIII p. 451; Chemical News 1868 No. 437 p. 191; Monit. scientif. 1868 p. 120, 319 u. 903; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 322; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 120; Polyt. Centralbl. 1868 p. 919.

zeugen lässt. Den Aetzbaryt versetzt der Verf., um sein Zusammenfritten zu verhüten, mit einem Gemenge von Kalk, Magnesia und einer geringen Quantität mangansaurem Kali. Unter diesen Bedingungen war es möglich bis 122 abwechselnde Oxydationen und Desoxydationen in ununterbrochener Reihenfolge, unmittelbar hintereinander, auszuführen und so den Sauerstoff und den Stickstoff der Luft auf einfache Weise im Grossen für technische Zwecke zu trennen.

Phosphor.

Daubrée¹⁾ bringt in den Juryberichten der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 eine ausführliche Schilderung des Vorkommens der natürlichen Phosphate (in England, Frankreich, Westfalen, Nassau, Belgien, Spanien, Portugal, Bayern etc.).

Behufs der Fabrikation von Phosphor bringen E. Aubertin und K. Boblique²⁾ (die von der gleichlautenden und allgemein bekannten, wenngleich nicht ausführbaren Vorschrift Wöhler's nichts zu wissen scheinen, d. Red.) phosphorsauren Kalk in Form von Knochen, Apatit oder anderen natürlichen Phosphaten in gepulvertem Zustand in ein verschliessbares Gefäss, mischen denselben mit seinem doppelten Gewicht Kieselsäure in Form von Sand, gepulvertem Quarz etc., setzen dann 25 Proc. des phosphorsauren Kalks Kohlen- oder Kokspulver zu und erhitzen das Gemisch bis zu einer Temperatur zwischen Gelbrothgluth und Weissgluth. Dabei soll die Kieselsäure in der Weise auf den phosphorsauren Kalk einwirken, dass kieselsaurer Kalk entsteht, während die freigewordene Phosphorsäure durch die Kohle zu Phosphor reducirt wird, welcher letzterer sich verflüchtigt und in einem Condensationsgefässe aufgefangen werden kann. (Nach einer beiläufigen Bemerkung im *Monit. scientifique*³⁾ soll Wöhler's Verfahren der Phosphordarstellung schon seit mehreren Jahren in der grossen Phosphorfabrik von Coignet frères in Lyon Anwendung finden.)

G. Lemoine⁴⁾ macht Mittheilungen über die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen. Wenn man bestimmen will, in welchem allotropischen Zustande der Phosphor in

1) *Rapports du Jury international*, Paris 1868; V p. 206—222.

2) E. Aubertin und K. Boblique, *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 335; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 158.

3) *Monit. scientif.* 1868 p. 715.

4) G. Lemoine, *Bullet. de la société chim.* VII p. 71; *Chem. Centralbl.* 1868 p. 286.

seine Verbindungen eingeht, so muss man genau die Temperatur und die übrigen Bedingungen ermitteln, unter welchen sich der rothe Phosphor in den gewöhnlichen verwandelt. Verf. fand, dass dies bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke sehr langsam erst bei Temperaturen über 290° vor sich geht. Erhitzt man z. B. rothen Phosphor mit Phosphoresesquichlorid, das bei $410 - 420^{\circ}$ siedet, so destillirt alles Sesquichlorid über, bevor eine beträchtliche Menge gewöhnlicher Phosphor entstanden ist; bei $3\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von rothem Phosphor in einem Destillationsgefässe innerhalb von Schwefeldampf (447°) können noch $\frac{2}{3}$ des rothen Phosphors unverändert geblieben sein. Auch in einem Metallbade von 500° geschieht diese Verwandlung noch langsam. Versuche von Hittorf¹⁾ über die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen und umgekehrt haben ergeben, dass diese eine gewisse, von der Maximalspannung des Phosphordampfes abhängige Grenze besitzt. So entsteht aus rothem Phosphor bei 447° in 3 Stunden wie in $\frac{1}{2}$ Stunde nur 4,5 Grm. gewöhnlicher Phosphor auf das Liter Dampf. Diese Maximalspannung ist aber nach Hittorf verschieden, je nachdem man vom rothen, vom gewöhnlichen Phosphor, oder von einem dritten, von Hittorf entdeckten Phosphor, vom krystallinischen metallischen ausgeht. Der metallische Phosphor giebt auf das Liter 2,6 Grm. gewöhnlichen Phosphor, rother Phosphor 4,5 Grm., und vom gewöhnlichen bleiben 6,9 Grm. unverändert. Den rothen Phosphor, welchen Verf. zu den folgenden Versuchen verwendete, kochte er wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus, verjagte das Lösungsmittel bei 200° , behandelte ihn mit Wasser, trocknete ihn bei 200° in einem Strome trockner Kohlensäure, und füllte von ihm bekannte Gewichte in trockne, mit Kohlensäure gefüllte Ballons. Diese wurden dann bei etwa 250° luftleer gemacht, um den Phosphor von den letzten Spuren des hartnäckig zurückgehaltenen Wassers zu befreien, dann mit trockenem Stickstoff gefüllt, nach der Bestimmung des Drucks und der Temperatur zugeschmolzen, und 8 Stunden ununterbrochen im Schwefeldampfe gehalten. Dann wurde der Apparat durch Aufgiessen von heissem Wasser schnell abgekühlt, und die Ballons über trockenem reinen Schwefelkohlenstoffe geöffnet. Verf. operirte also nicht mit nahezu luftleeren Ballons, wie Hittorf, sondern unter dem Drucke eines indifferenten Gases, und zwar unter einem Drucke von $\frac{1}{30} - \frac{1}{10}$ und $\frac{9}{10} - 1$ Atmosphäre. Es ergab sich dabei, dass in beiden Fällen die Resultate gleich waren, dass also der Druck eines indifferenten Gases keinen, oder wenigstens nur einen unbemerkbaren Einfluss ausübt. Verf. hat ferner zu ermitteln gesucht, was geschieht, wenn man keinen grossen Ueberschuss, sondern

1) Poggend. Annal. CXXVI p. 97.

verhältnissmässig geringe Mengen rothen Phosphors zu dem Versuche verwendet. Liesse sich nämlich die Umwandlung des rothen Phosphors in gewöhnlichen mit der Verflüchtigung eines einfachen Körpers vergleichen, so hätte sich bei Anwendung kleiner Mengen Phosphor aller in den gewöhnlichen verwandeln müssen. Es nimmt aber die Menge des regenerirten Phosphors, auf das Liter, gleichfalls ab (ein Ballon von 661 Kubikcentim. mit 1,136 Grm. rothem Phosphor enthielt noch über $\frac{1}{4}$), und es scheint daher, dass der Vorgang bei der Rückbildung des rothen Phosphors in gewöhnlichen der Art ist, wie bei der Verflüchtigung mehrerer Körper von ungleicher Flüchtigkeit, von welchen jeder beim Verdampfen seine eigne Dampfdichte besitzt.

J. Watts¹⁾ stellte eine Reihe von Versuchen an über die specifischen Gewichte einer Lösung von Phosphorsäure und die denselben entsprechenden Procentgehalte an wasserfreier Phosphorsäure. Folgende Tabelle gilt für die Temperatur von 15,5° C.

<i>Spec. Gew.</i>	<i>Proc.</i>	<i>Spec. Gew.</i>	<i>Proc.</i>
1,508	49,60	1,236	27,30
1,492	48,41	1,211	24,79
1,476	47,10	1,197	23,23
1,464	45,63	1,185	22,07
1,453	45,38	1,173	20,91
1,442	44,13	1,162	19,73
1,434	43,95	1,153	18,81
1,426	43,28	1,136	16,95
1,418	42,61	1,124	15,64
1,408	41,60	1,109	13,25
1,392	40,86	1,095	12,18
1,384	40,12	1,081	10,44
1,376	39,66	1,073	9,53
1,356	38,00	1,066	8,62
1,328	36,15	1,047	6,17
1,302	33,49	1,022	3,03
1,268	30,13	1,014	1,91
1,247	28,24	1,006	0,79

J. Jean²⁾ schlägt zur Darstellung von phosphorsaurem Natron folgendes (noch unausgebildete) Verfahren vor. Man schmilzt dreibasisch-phosphorsauren Kalk mit schwefelsaurem Natron und überschüssiger Kohle und laugt aus. Es resultirt eine stark schwefelhaltige Lösung von phosphorsaurem Natron. Der Rückstand enthält 0,5 — 0,66 des angewendeten phosphorsauren Kalkes

1) J. C. Watt's, Journ. of the chemic. Society IV p. 399; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 356.

2) J. Jean, Compt. rend. LXVI p. 801 u. 918; Monit. scientif. 1868 p. 897; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 325.

in unzersetztem Zustande. Das auf diesem Wege erhaltene phosphorsaure Natron lässt sich nur schwierig vom Schwefelnatrium durch Krystallisiren trennen, was, wie der Verf. sehr richtig selbst hervorhebt, diese Darstellung jedes technischen Werthes beraubt!

J. von Liebig¹⁾ empfiehlt das Horsford'sche Backpulver (*Yeast-Powdre*) als Hefensurrogat. Da der saure phosphorsaure Kalk hierbei den Kohlensäureentwickeler ausmacht, so würde die Darstellung dieses Präparates, dessen Einführung in die Bäckerei vorausgesetzt, eine grosse Wichtigkeit erlangen.

Wasserstoffgas.

Tessié du Motay und Maréchal²⁾ liessen sich (in Frankreich) ein neues Verfahren der Darstellung von Wasserstoffgas für technische Zwecke patentiren. Ein Gemenge von Alkalihydraten (Natronhydrat, Kalkhydrat, Baryhydrat) mit Kohle (Holzkohle, Koks, Anthracit) wird bis zum Rothglühen erhitzt, wodurch sich ein Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlensäure bildet, von welchem man durch kohlen-saures Natron die Kohlensäure trennt. Man könne ferner reines Wasserstoffgas darstellen, indem man über rothglühenden Kalk die bei der trocknen Destillation der Steinkohle sich bildenden Kohlenwasserstoffe leitet³⁾. Das von Heurtebise⁴⁾ im vorigen Jahre empfohlene Verfahren der Wasserstoffdarstellung, auf der Zersetzung des Wassers durch Kohlenoxyd beruhend, halten die Patentträger für zu kostspielig, um allgemein eingeführt zu werden. In einer Brochüre⁵⁾ sucht E. Vial (in Paris) nachzuweisen, dass die beste Methode der fabrikmässigen Darstellung von Wasserstoffgas im Ueberhitzen der in der Gasfabrik aus der Steinkohle sich entwickelnden Gase und Dämpfe bestehe. Um grössere Mengen Wasserstoffsuperoxyd aus dem verdünnten Zustand in den concentrirten überzuführen, empfiehlt A. Houzeau⁶⁾ partielles Gefrierenlassen desselben in einem Carré'schen Eisapparate.

1) Siehe unter „Brot.“

2) Tessié du Motay und Maréchal, *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 334; *Monit. scientif.* 1868 p. 329.

3) Warum wenden die Patentträger nicht lieber Petroleumäther an, der unseres Erachtens das geeignetste Material zur Fabrikation von technischem Wasserstoff ist.
Die Red.

4) Jahresbericht 1867 p. 219.

5) E. Vial, *Fabrication industrielle de l'hydrogène comme gaz d'éclairage et de chauffage.* Paris 1868. Von Oven et Com. (Rue d'Argoût, 16.)

6) A. Houzeau, *Monit. scientif.* 1898 p. 75.

Kohlensäure.

Wie früher Leconte¹⁾ u. A., so sucht gegenwärtig Noël²⁾ die bei der Gährung der Rüben, der Melasse etc. sich entwickelnde Kohlensäure zur Fabrikation von Natronbicarbonat zu verwenden. Zu diesem Behufe hat er einen Apparat construirt, hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei.

E. Nicklès³⁾ zu Villé (Nieder-Rhein) kritisirt Ouzouf's Verfahren der Darstellung von Kohlensäure⁴⁾ und sucht nachzuweisen, dass dasselbe im Grossen zu kostspielig sei.

A. Vogel⁵⁾ (in München) bespricht die Bestimmungsmethoden der Kohlensäure in kohlensaurem Wasser. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Siliciumverbindungen.

Aus dem Protokoll der Sitzung des Pfalz-Saarbrücker Bezirks-Vereins deutscher Ingenieure zu St. Johann vom 2. Februar 1868 wird der Redaktion des Jahresberichts folgende Notiz über Tessié du Motay's Verfahren der Darstellung von Fluorsilicium⁶⁾ mitgetheilt, nach welchem durch Zusatz von Kohle die Gasbildung erleichtert und stetig gemacht und dadurch circa 60 Proc. des im Flussspath eingebrachten Fluors in Verbindung mit Kiesel gewonnen werden. Er verband sich zur Ausbeutung seiner Entdeckung mit dem Fabrikbesitzer Eduard Karcher in Saarbrücken, entnahm mit diesem in Gemeinschaft ein Patent für Frankreich und unter dem Namen R. A. Broomann auch für England, und beide associirten sich weiterhin mit anderen Industriellen, welche vor Abschluss eines Vertrages Ferd. Bothe (Director in Saarbrücken) die wissenschaftliche Durcharbeitung und Prüfung des Hauptprocesses und der in Frage kommenden Nebenprocesse anvertrauten; erst nachdem durch Letztgenannten jede einzelne Thatsache festgestellt und eine Wahrscheinlichkeit des finanziellen Gelingens constatirt worden war, schritt man zur Gründung eines Etablissements, welches auf dem linken Ufer

1) Jahresbericht 1859 p. 159.

2) Noël, Annal. du Génie civil 1867 p. 535; Bullet. de la soc. chim. 1867 VIII p. 449; Monit. scientif. 1868 p. 518.

3) E. Nicklès, Monit. scientif. 1868 p. 509.

4) Jahresbericht 1865 p. 268.

5) A. Vogel, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 569.

6) Jahresbericht 1865 p. 277; 1866 p. 221.

der kanalisirten Saar, zwischen Welferdingen und Grossblittersdorf bei Saargueminnas auf französischem Boden errichtet wurde. In dieser, seit einem Jahre betriebsfähigen Fabrik wird nach der angegebenen Methode Fluorkiesel entwickelt, indem man unter Anwendung kalter Gebläseluft ein trockenes Gemenge von Sand, Thon, Flussspath und Kokslein in einem Schachtofen niederschmilzt. Die im Wesentlichen aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Fluorkiesel bestehenden Gichtgase werden in besonderen Condensationsapparaten mit Wasser zusammengebracht, der Fluorkiesel dadurch in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt und die geklärte Lösung der letzteren entweder als solche an Industrielle abgegeben oder weiter zur Darstellung von Fluorkieselkalium und Fluorkieselnatrium benutzt. Die Wichtigkeit des beschriebenen Fabrikationszweiges wurde bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung 1867 durch Verleihung der goldenen Medaille anerkannt, und es lässt sich nur wünschen, dass es mehr und mehr gelingen möge, die grossen Schwierigkeiten, die sich der Fabrikation noch hier und dort entgegenstellen, vollständig zu überwinden. Zum Schluss wird hervorgehoben, dass es Tessié leider unterlassen, in einer während der Ausstellung veröffentlichten Broschüre der Thatsache zu gedenken, dass die in Saarbrücken angestellten, Jahre andauernden Versuche nicht von ihm, vielmehr von Ferd. Bothe ausgeführt worden sind, und dass letzterer sich das Anrecht wahren müsse, welches der wissenschaftlichen Durcharbeitung einer fruchtbringenden, aber der festen Begründung zunächst noch entbehrenden Idee zu allen Zeiten und aller Orten willig zuerkannt zu werden pflegt.

In seinem Ausstellungsberichte giebt Balard¹⁾ eine ausführliche Schilderung der Darstellung und Verwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure. (Aus dieser Schilderung heben wir nur hervor, dass Balard in dem Verfahren Tessié's die Möglichkeit erblickt, auf künstliche Weise und wohlfeil Kryolith darzustellen.)

Graphit.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Graphit empfiehlt W. Fr. Gintl²⁾ (in Wien) den feingeriebenen, bei 150—180°C. getrockneten und gewogenen Graphit in ein 10—12 Centimeter langes,

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tom VII p. 135—140.

2) W. Fr. Gintl, Wien. Akad. Berichte 1868 Bd. 57; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 234; Journ. f. pract. Chemie CIV p. 189; Polyt. Notizbl. 1868 p. 239; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1124; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 358.

ca. 1 Centimeter weites, an einem Ende zugeschmolzenes und etwas erweitertes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas zu bringen, eine ca. das 20fache des verwendeten Graphits betragende Menge vorher geglühten reinen Bleioxydes zuzusetzen und aufs Neue zu wiegen. Nachdem mit Hilfe eines Mischdrahtes das Bleioxyd mit dem Graphit möglichst innig gemengt wurde, wird das Röhrchen vor einer Gebläselampe oder in einer guten Löthrohrflamme unter Neigen und Drehen der Röhre erhitzt, bis sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen desselben mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung dieser Operation, die, wenn man nicht zu grosse Quantitäten verwendet hat, etwa 10 Minuten erfordert, lässt man das Röhrchen völlig erkalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsverlust ist Kohlen säure, aus deren Menge sich der Kohlenstoffgehalt berechnet. Die Methode giebt selbst bei geringen Quantitäten gute Resultate. Im Allgemeinen genügt es, 0,05 bis 0,1 Grm. Graphit und 1,5 bis 3 Grm. Bleioxyd anzuwenden.

Ueber die Graphitlagerstätten in Californien bringen die *Chemical News* 1) folgende Notizen: Die wichtigste Lagerstätte von Graphit, die „*Eureka Black Lead Mine*“, liegt an der Westseite des Tennessee Gulch, eines Nebenflusses des Wood's Creek, etwa $1\frac{1}{2}$ Meilen von Senora, der Hauptstadt von Tuolumne County, und ungefähr 68 Meilen von Stockton, dem bedeutendsten Schifffahrtsplatze am San Joaquin River, entfernt. Das Mineral bildet einen entschiedenen Gang von 20 bis 30 Fuss Mächtigkeit; sein Liegendes (im Westen) besteht aus Diorit, sein Hangendes (im Osten) aus weichem Thonschiefer; er streicht von Nordost nach Südwest und zeigt ein sehr unregelmässiges Einfallen nach Osten, indem er an manchen Punkten fast saiger steht, an anderen Stellen dagegen beinahe sühlig liegt. Dieser Gang ist 3900 Fuss weit verfolgt und ausgerichtet worden; weiterhin finden sich nur schwache Spuren von ihm. Die ganze Lagerstätte mit ihrem Hangenden und Liegenden setzt in den charakteristischen Kalksteinen der Tuolumne County und der umliegenden Kreise auf. Nahe unter Tage ist der Graphit stark mit den Zersetzungsprodukten des an der Luft rasch verwitternden Thonschiefers verunreinigt. Durch diesen Umstand wurde die gedeihliche Entwicklung des Bergbaues längere Zeit aufgehalten, da man die erdigen Beimengungen von dem werthvollen Graphit nicht zu scheiden vermochte. Als man nun vor ungefähr zwei Jahren fand, dass der Graphit auf Wasser schwimmt, brachte man einen einfachen Apparat in Anwendung, mittels dessen täglich beinahe 100 Tonnen Fördergut

1) *Chemic. News* 1868 No. 352 p. 209; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 175; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1270.

aufbereitet werden können, so dass jetzt etwa 25 Arbeiter zum Transporte des letzteren zu dem etwa 50 Fuss von der Grube entfernt liegenden Aufbereitungsgebäude verwendet werden. Diese Aufbereitung erstreckt sich jetzt auf den von einem grossen Theile des Ganges geförderten Graphit; 40 Fuss unter Tage jedoch wird das Mineral in festen Blöcken gewonnen und ohne weitere Behandlung in Säcke verpackt, nachdem es von den ziemlich häufig in ihm vorkommenden, einige Zoll mächtigen und mitunter mehrere Fuss langen, linsenförmigen Thonschiefermassen befreit worden. Diese Lenticularmassen werden, da sie viel Graphit enthalten, ebenfalls der nassen Aufbereitung unterworfen. In 50 Fuss Teufe ist der Graphit sehr hart und fest und zeigt einen schönen Glanz. Das ganze Material wird durch eine Art von Tagebau gewonnen; aller nicht absolut reine Graphit wird verwaschen, der reine hingegen sofort verpackt. Die Grube producirt jetzt monatlich etwa 1000 Tonnen; doch ist der Abbau einer weit grösseren Ausdehnung fähig. Das Verfahren zur Scheidung des Graphits von seinen Beimengungen ist sehr einfach. Eine Art Bottich oder Kufe, mit einem Steinboden versehen, von 20 Fuss Durchmesser und 8 Fuss Tiefe, dient zur Aufnahme des Materials; dieses wird mittels eiserner Rechen aufgerührt, welche von vier, an einer durch ein Wasserrad getriebenen stehenden Welle befestigten Querstangen getragen werden. Sobald die Vorrichtung in Bewegung gesetzt ist, wird ein kleiner Strom Wasser in den Bottich geleitet, und fliesst durch eine, wenige Zoll unterhalb der oberen Kante des letzteren befindliche Oeffnung, mit Graphit beladen, durch Rinnen in breite Sümpfe ab. Nachdem der Graphit sich in diesen letzteren abgesetzt hat, wird die Trübe abgelassen und der Graphit mittels eines neuen, kräftigen Stromes von reinem Wasser einer Reihe von flachen Sümpfen zugeführt und in diesen an der Sonne getrocknet. Der ganze Process beansprucht eine Zeit von ungefähr fünf Tagen. Die jetzt im Betriebe stehenden Sümpfe bedecken einen Flächenraum von mehreren Acres. Die Gewinnungskosten für den Graphit in Blöcken betragen auf der Grube nicht über 4 Shilling per Tonne; zwei Mann in den tieferen Bauen sind im Stande, 10 Tonnen von festem Graphit in Blöcken von jeder beliebigen Grösse zu gewinnen. Die für den Betrieb erforderliche Wasserkraft kostet 10 Pfd. Sterl. per Monat; diese Summe wird mehr als gedeckt durch das Gold, welches in dem Bottich beim Reinigen desselben gefunden wird.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

a) *Anorganische.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Die Verarbeitung des Gas- oder Ammoniakwassers auf schwefelsaures Ammoniak ist in ausführlicher Weise von H. Fleck ¹⁾, N. H. Schilling ²⁾ und G. Lunge ³⁾ beschrieben worden. Diesen Schilderungen schliesst sich eine neue von H. Esson ⁴⁾ (in Cheltenham) an, die wir im Auszuge mittheilen. Es ist wünschenswerth, das Ammoniakwasser so concentrirt als möglich zu verarbeiten, wenigstens mit 7,50 Twaddle's Araeometer (= 1,038 spec. Gew.) ⁵⁾. Das einfachste Verfahren ist die Sättigung des Ammoniaks mit Schwefelsäure in einem bleiernen Gefäss; das Gefäss muss bedeckt sein und einen Abzugscanal haben, durch welchen es mit einer Feuerung oder mit einem Kamin in Verbindung steht. Die Mischung muss mässig umgerührt werden; wenn die Entwicklung von Gasen aufgehört hat, muss man sie mit Lackmuspapier prüfen, und je nach Befund mit etwas mehr Säure oder mehr Wasser nachfüllen. Die gesättigte Flüssigkeit lässt man zur Abdampfung des überflüssigen Wassers in einen eisernen Dampfkessel laufen. Die Abdampfung wird fortgesetzt, bis sie 52° Tw. (= 1,260 spec. Gew.) anzeigt; dann wird das Feuer entfernt und der Inhalt des

1) Jahresbericht 1864 p. 191.

2) N. H. Schilling, Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 2. Auflage. München 1866 p. 138.

3) Jahresbericht 1867 p. 227 u. 449.

4) H. Esson, Journal of Gaslighting 1868 p. 17; Journ. für Gasbeleuchtung 1868 p. 92; Polyt. Centralbl. 1867 p. 1650.

5) Jahresbericht 1858 p. 376.

Kessels der Abkühlung überlassen, damit sich das Salz bilden kann. Das herausgenommene Salz wird in geeignete Trockengefässe gebracht und die ablaufende Flüssigkeit wieder in den Dampfkessel zurück gefüllt. Das schwefelsaure Ammoniak hat eine Eisenfarbe oder dunkle Farbe, je nachdem die Mischung einen Ueberschuss von Ammoniak oder Säure gehabt hat. Es ist jedoch hinlänglich rein, um zur Darstellung von künstlichem Dünger zu dienen.

Ein besseres Verfahren besteht darin, dass man das Ammoniakwasser in einen grossen Kessel bringt und es mit Kalk mischt, welcher das Ammoniak ausscheidet. Passende Röhren führen den ammoniakhaltigen Dampf in ein mit Blei ausgefüttertes Bassin. Das Salz wird herausgenommen, sowie es sich gebildet hat, und wieder Säure hinzugegeben, sobald es nöthig ist. Wenn das Ammoniak vollständig abgetrieben ist, wird das Feuer weggenommen und das Wasser abgelassen. Man spart die Verdampfung einer grossen Masse von Wasser im Vergleich mit dem erst beschriebenen Verfahren. Das sämmtliche Salz, was sich in dem Sättigungsgefässe gebildet hat, sammt der Mutterlange, wird in eiserne oder bleierne Abdampfpfannen gebracht und die Krystallisation vollendet. Geschieht dieser Process unter Anwendung von Wärme und ganz geschlossen, so werden die Krystalle klein und mürbe; in offenen Gefässen und ohne Wärme werden sie grösser. Man wendet oft Zuckerpfannen an, die man mit Feuer heizt; aber flache hölzerne Pfannen mit Blei beschlagen und mit Dampf geheizt, sind vorzuziehen, und setzen den Fabrikanten in Stand, bessere Artikel zu produciren. Das Salz, welches man so erhält, ist zum Waschen und Trocknen fertig und wird dann verpackt. Das Waschen geschieht nur selten, obgleich man durch eine sehr einfache Manipulation ein vortreffliches Produkt erhalten kann. Das Sättigungsgefäss wird nämlich dann in zwei Theile getheilt durch eine Scheidewand, welche ungefähr bis 6 Zoll vom Boden reicht; die eine Seite wird eingeschlossen; die Röhre, welche die ammoniakalischen Dämpfe zuführt, geht durch die Umkleidungen und taucht mit ihrem offenen Ende in die Schwefelsäure; ein weiteres Rohr führt von diesem umkleideten Theil des Sättigungsgefässes den Schwefelwasserstoff, der sich während der Sättigung bildet, in den Schornstein.

Nach der Erfahrung des Verf. pflegt man von einer Tonne destillirter Kohle ca. 16 Pfd. schwefelsaures Ammoniak zu erhalten. Man kann aber ohne Schwierigkeit nahezu die doppelte Quantität erzeugen, wenn man einen Apparat anwendet, der keinen Verlust gestattet. Der Apparat, welcher dazu angewendet wird, ist folgender: Nachdem das Ammoniakwasser in den Skrubbern die gehörige Stärke erhalten hat, wird es in eine grosse, gut eingedeckte gusseiserne Cisterne gepumpt, die ziemlich hoch angebracht ist. Hier lässt man es sich setzen, und

pumpt es dann in eine noch höher gelegene kleine Cisterne, welche nahe bei den Destillirkästen und etwa 12 Fuss höher als diese angebracht ist. Letztere Cisterne wird immer voll gehalten, damit in ihrem Abflussrohr stets ein gleicher Druck stattfindet. Man richtet nämlich die Pumpe so ein, dass sie etwas mehr liefert, als nöthig ist, und lässt das überflüssige Wasser durch ein Ueberlaufrohr wieder zurückfliessen. Von der oberen Cisterne führen eine oder mehrere Röhren mit zweckmässigen Regulirhähnen zu den Destillirkästen, um diesen das Wasser zuzuführen. Die Destillirkästen haben innen einen rectangulären Horizontalquerschnitt, sind 6—10 Fuss breit, 1—2 Fuss tief und 18—25 Fuss hoch; sie sind dampfdicht, entweder aus Eisen oder Holz; inwendig haben sie in Abständen von etwa 3 Fuss eiserne Scheidewände, die 6 Fuss von oben anfangen und bis 2 Fuss über den Boden hinunter gehen. Das Ammoniakwasser wird oben eingeführt und fällt auf einer Reihe von Traversen, die an eisernen Wänden sitzen, bis auf den Boden hinunter; die 2 Fuss am Boden des Apparates sind zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt; unmittelbar über dem Boden wird der Dampf von 20 Pfd. Druck auf den Quadratzoll in die Flüssigkeit eingeleitet. Der Dampf geht durch die Flüssigkeit hindurch, steigt zwischen den eisernen Wänden in die Höhe und verdampft dabei das reine Ammoniak, welches in den oberen Theil des Apparates und von da nach den Sättigungsgefässen geleitet wird. Die Sättigungsgefässe halten von 100 bis 200 Kubikfuss, sind mit Blei ausgeschlagen und von verschiedener Form. Der Verf. zieht die cylindrischen Gefässe mit halbkugelförmigem Deckel und flachem Boden vor; im Deckel ist ein Mannloch, um sie reinigen und repariren zu können. Das Ammoniakdampfrohr tritt an der Seite ein, ist halbkreisförmig gebogen und mit einer Anzahl halbzölliger Löcher versehen. Neben dem Sättigungsapparat und etwas höher als dieser steht ein hölzernes Gefäss von rectangulärer Form, mit Blei ausgeschlagen; in dies Gefäss wird die Säure gebracht und mit Wasser so verdünnt, dass die Bildung von festem Salz im Sättigungsapparat dadurch verhindert wird. In den Verbindungsröhren zwischen dem Säuregefäss und dem Rohre ist ein kurzes Stück Gummischlauch angebracht, um den Zufluss der Säure zu reguliren. Wenn der Sättiger mit Säure gefüllt ist und das Ammoniakwasser durch den Dampfapparat geht, so tritt der Ammoniakdampf in die Säure, und das Ammoniak wird fixirt. Es entwickeln sich bei diesem Process Schwefelwasserstoff und andere schädliche Gase; diese werden durch ein Rohr vom Obertheil des Sättigungsapparates in einen Condensator geführt, wo der condensirbare Theil desselben flüssig wird. Die Flüssigkeit ist geruchlos und unschädlich; man kann sie in die Wasserkästen der Oefen oder in ein gewöhnliches Sieb ablaufen lassen; das Gas dagegen wird durch ein Rohr die Feuerung eines Kessels oder dergl., und

zwar 4 bis 6 Zoll oberhalb des Rostes, eingeleitet und dort verbrannt; auf diese Weise kann die Fabrikation ohne den geringsten Nachtheil betrieben werden. Der Sättigungsapparat hat unten am Boden eine passende Röhre, um die gesättigte Flüssigkeit in ein rectanguläres, mit Blei ausgeschlagenes hölzernes Gefäß abzulassen, welches das Absitzbassin genannt wird. Dieses Bassin befindet sich in solcher Höhe, dass es unterhalb des Sättigers und oberhalb des Abdampfgefäßes steht. Im Absitzbassin bleibt die neutralisirte Flüssigkeit so lange, bis sich alle Unreinigkeiten am Boden abgesetzt haben; dann wird sie in das Abdampfgefäß abgelassen. In den Destillirkästen sammelt sich am Boden eine beträchtliche Masse Wasser, welches in continuirlichem Strom abläuft; dasselbe wird in geschlossenen Gefäßen gesammelt und dann unter Umrühren mit Kalk behandelt. Das Ammoniak, welches sich aus dem Kalkgefäß entwickelt, wird in ein Gefäß mit Schwefelsäure geleitet und dort fixirt.

Für die Produktion von Aetzammoniak ist ein besonderer Apparat aufgestellt. Mittelst einer Pumpe wird das flüssige Aetzammoniak, welches vom Kalkapparat aufgefangen wird, auf einen Destillirkasten gepumpt. Der Dampf wird wieder von unten eingeleitet, und auf seinem Wege durch den Apparat nimmt er das Ammoniak auf und führt es in den Sättiger, welcher mit Wasser gefüllt ist. Das Wasser, welches bei diesem Prozesse abläuft, ist vollständig geruchlos. Den Kalk bringt man in Versitzgruben und kann ihn nachher zum Schmieren der Retortendeckel benutzen.

Die Abdampfpfannen sind meistens aus Holz, mit Blei ausgeschlagen, von viereckiger Form und 12 bis 16 Zoll tief; in denselben liegt ein langes Bleirohr von 1 Zoll Durchmesser aufgewunden, welches mit Dampf von 30 Pfd. Druck auf den Quadratzoll gespeist wird. Das Salz, was sich in diesen Pfannen bildet, wird in ein Waschbassin geschöpft und es bleibt gewöhnlich genug Mutterlauge daran hängen, um es zu waschen. Nach dem Waschen wird das Salz auf hölzernen Sieben getrocknet und die ablaufende Mutterlauge gesammelt. Da diese meist sehr schmutzig ist, so wird sie in einen Dampfraum gebracht, durch welchen man den gebrauchten Dampf von einem der Apparate durchleitet; sie wird bald rein und dann in das Abdampfbassin zurückgebracht. Der Lagerraum für das Salz hat zwei Stockwerke; der obere Boden besteht aus Bretern, die einen kleinen Zwischenraum zwischen sich lassen; der untere ist mit Blei belegt und hat Gefälle nach einem Punkt hin, so dass man die sich etwa ergebende Flüssigkeit leicht sammeln kann. (Der Schwefel, der bei dem eben beschriebenen Verfahren verloren geht, kann nach einem Patent von Forens auch nutzbar gemacht werden. Das Ammoniakwasser, bevor es in den Dampfapparat eintritt, wird durch den mit Schwefelwasser-

stoff gesättigten Dampf, der aus dem Sättigungsgefäß austritt, erhitzt; dadurch wird dieser Dampf abgekühlt und condensirt. Der Schwefelwasserstoff wird in einen Schwefelofen geleitet, in welchem eine Quantität Schwefel brennt; zugleich wird in einem Salpeterofen salpetersaures Kali oder Natron zersetzt, und die Produkte von diesen zwei Oefen in Verbindung mit dem Schwefelwasserstoff in dem Sättigungsgefäß dienen zur Erzeugung von Schwefelsäure.)

P. Audouin¹⁾ liess sich ein Verfahren der Gewinnung von Ammoniak aus dem Gaswasser (für Frankreich) patentiren. Nach der älteren Methode treibt man aus dem Gaswasser das Ammoniak durch überhitzte Wasserdämpfe aus; hierbei entweichen aber nur die flüchtigen Ammoniaksalze, während Salmiak, Ammonsulfat etc. zurückbleiben; oder man erhitzt das Gaswasser mit Kalk, wobei man aber eine grosse Quantität desselben braucht. Audouin schlägt nun einen Mittelweg ein; er erhitzt zunächst das Gaswasser bis zu einer Temperatur über 80°, jedoch unter 100°, hierdurch entweicht der grösste Theil der flüchtigen Ammoniakverbindungen. Hierauf setzt man unter fortgesetztem Erhitzen Kalk zu, wodurch auch das Ammoniak aus den nichtflüchtigen Ammoniakverbindungen ausgetrieben wird. Durch dieses Verfahren erspart man beträchtlich an Kalk.

Zur Gewinnung des Ammoniak's aus Schleusenwässern etc. wollen Coste und Paupin de Rosnay²⁾ die Wässer mit Magnesia und einem löslichen sauren phosphorsauren Salz oder Phosphorsäure versetzen und so phosphorsaure Ammoniakmagnesia bilden, die ausgewaschen, getrocknet und mit Kalk gemengt in Retorten geglüht wird. Das dabei destillirende Ammoniak wird in Wasser oder verdünnter Schwefel- oder Salzsäure gesammelt, während der Retortenrückstand wegen seines Gehaltes an Kalk- und Magnesiaphosphat einen guten Dünger ausmacht.

Bourgougnou³⁾ macht auf die Anwendbarkeit des Ammoniaks zur Verseifung der Fette⁴⁾ aufmerksam.

J. Kolb⁵⁾ empfiehlt das Ammoniak als Antichlor, indem es nicht nur Stickstoff und Salmiak erzeugt, sondern auch den Stoff von jeder Spur freier Säure befreit.

1) P. Audouin, *Bullet. de la société chim.* 1868 Juillet p. 62.

2) Coste und Paupin de Rosnay, *Annal. du Génie civil* 1867 p. 807; *Bullet. de la société chim.* 1868 Mars p. 254; *Monit. scientif.* 1868 p. 516; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 298.

3) Bourgougnou, *Bullet. de la société chim.* 1868 VIII p. 461.

4) Jahresbericht 1859 p. 175.

5) J. Kolb, *Monit. scientif.* 1868 p. 997.

Kochsals.

Die Entdeckungen von Salzlagern in der Provinz Sachsen, von deren Wichtigkeit das rasche Emporblühen Stassfurt's ein glänzendes Zeugniß ablegt, sind in dem letzten Jahre durch eine neue, die des Steinsalzlagers bei Sperenberg, 5 Meilen südlich von Berlin ¹⁾, vermehrt worden. Hier ist das Salzlager bereits auf ca. 530. Fuss in guter gleicher Beschaffenheit durchbohrt worden, ohne dass das Liegende bis jetzt erreicht worden ist, und ohne sich Illusionen zu machen, darf man wohl erwarten, dass sich hier, begünstigt durch die Nähe von Berlin, in wenigen Jahren eine glänzende Industrie entwickeln werde. Schon seit Jahren war Sperenberg von dem Berghauptmann Huyssen und dem Oberbergrath Cramer als ein besonders aussichtsvoller Punkt für die Untersuchung auf Salzlager bezeichnet worden, hauptsächlich weil hier ein eigenthümlicher, wahrscheinlich der Zechsteinformation angehöriger Gyps auftritt, der dem in verschiedenen salzföhrnden Oertlichkeiten vorhandenen zu entsprechen schien, theils auch wegen des Vorkommens schwacher Salzquellen. Als daher der Handelsminister Graf Itzenplitz anordnete, dass das norddeutsche Tiefland für Rechnung des Staates durch Bohröcher auf nutzbare Mineralien untersucht werden solle, wurde auf Huyssen's Vorschlag am 15. März 1867 bei Sperenberg ein Bohrloch von $15\frac{1}{4}$ Zoll Weite angesetzt, das bei 100 Fuss Tiefe auf $13\frac{1}{2}$ Zoll Weite vermindert werden musste. Mit diesem erreichte man nach der Durchbohrung von Gyps und Anhydrit am 18. October 1867 bei 283 Fuss Tiefe ein Steinsalzlager. Von demselben Augenblicke ab, aber nicht früher, zeigte sich das von der Sohle des Bohrlochs Geschöpfte als gesättigte Soole. Da nun trotz der starken Zerklüftung des das Steinsalz bedeckenden Gypses sich während des Bohrens in diesem keine Spur einer Soole gezeigt hat, so ist hier wieder ein Fall mit Sicherheit festgestellt, in welchem das Steinsalzlager sich nicht durch höher entspringende Soolquellen verrathen hat. Erst wenige Zoll über der Stelle, wo man wirkliches Steinsalz traf, fand man die erste Soole. Im Steinsalzlager rückte die Bohrarbeit rasch vorwärts und bis zum 28. April 1868 war man bei einer Gesammttiefe des Bohrloches von 802 Fuss bereits $529\frac{1}{2}$ Fuss darin vorgedrungen, ohne das Liegende erreicht zu haben. Der oberste Theil des Lagers scheint nach den Bohrproben nicht ganz rein zu sein. Die Bohrproben ergaben durchschnittlich für die Tiefe von

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 164; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 218.

	283—286, 286—293, 293—300 Fuss		
Chlornatrium	58,7	58,1	65,2 Proc.
Schwefelsaure Kalkerde	25,3	39,7	32,1 „
Eisenoxyd	0,3	—	— „
Rückstand	15,7	2,3	2,7 „

Der Rückstand besteht vorherrschend aus Quarzsand, der auch in dem hangenden Anhydrit in reichlicher Menge vorkommt. Kali konnte nicht nachgewiesen werden und von Magnesia fanden sich nur Spuren. Der beträchtliche Gehalt an Anhydrit (schwefelsaure Kalkerde) im obern Theil des Salzlagers wie auch ein Theil des Sandes, kann zum Theil durch den Nachfall von Massen aus den Bohrlochswänden in oberer Höhe in die Bohrproben hineingekommen sein. Solchen Nachfall, der die Bohrproben verunreinigt, findet man in den Bohrlöchern fast ohne Ausnahme. Seit man in eine Gesammttiefe von 340 Fuss vorgedrungen, bekam man beim Löffeln nicht blos Bohrnehl, sondern auch Stücke von Steinsalz und man ist zu dem Schlusse berechtigt, dass mindestens von dieser Tiefe an das Lager aus reinem Salz besteht. Die Bohrarbeit wird eifrig fortgesetzt, um die gesammte Mächtigkeit des wahrscheinlich sehr mächtigen Salzlagers und dessen Liegendes aufzuschliessen.

Nach der Bestimmung des deutschen Zollbundesrathes vom 8. Mai 1868 über die Salzenaturirung¹⁾ sind in sämmtlichen Zollvereinsstaaten als Mischungsmittel bestimmt worden für Vieh- und Düngsalz $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd oder Röthel (eisenschüssiger Thon), ausserdem 1 Proc. Pulver von unvermischem Wermuthskraut wenn Siedesalz²⁾, und wenn Steinsalz für Viehsalzbereitung verwendet wird, $\frac{1}{2}$ Proc. desselben Pulvers. Das Wermuthspulver kann auch durch die doppelte Menge Heuabfälle in völlig zerkleinertem Zustande theilweise ersetzt werden, und zwar so, dass zum Siedesalz mindestens noch $\frac{1}{4}$, zum Steinsalz mindestens $\frac{1}{8}$ Proc. Wermuthspulver verwendet werden muss. Auch darf bei Steinsalz, statt $\frac{1}{2}$ Proc. Wermuthspulver, $\frac{1}{4}$ Proc. Holzkohle zugefügt werden. Die Denaturirung aber des zu gewerblichen Zwecken bestimmten Salzes hat zu geschehen durch Beimischung von 5 Proc. calcinirtem oder mit 11 Proc. krystallisirtem Glaubersalz, oder endlich mit 5 Proc. Kieserit und $\frac{1}{2}$ Proc. gemahlener Holzkohle oder Asche. Ausserdem sind mit Genehmigung für chemische Fabriken, Seifensiedereien, Gerbereien etc. auch andere für sie besonders passende Denaturirungsmittel zulässig. Wer zu gewerblichen Zwecken denaturirtes Salz beziehen will, muss dasselbe schriftlich, unter Angabe seines Wohnorts und des gewerblichen Zwecks, zu welchem das Salz dienen soll, bestellen. Verkäufer denaturirten Gewerbesalzes stehen

1) Amtl. Blätter des norddeutschen Bundes.

unter steuerlicher Aufsicht. Industrielle, welche die Denaturirung des für ihren Gewerbszweig erforderlichen Salzes in ihren eigenen Etablissements wünschen, haben dieses im Bestellzettel zu bemerken; der Bezug des zu denaturirenden Salzes darf dann nur von Salzwerken oder Niederlagen, in welchen unversteuerbares Salz lagert, oder aus dem Auslande stattfinden.

C. Fl. Claus¹⁾ hat einen Apparat zum Heben der Soole construiert.

Die Schweiz²⁾ wird zum Theil von dem Zollverein (Bayern, Württemberg und Baden), Oesterreich und Frankreich mit Salz versorgt. Der Bedarf ist etwa (1868) 660 bis 670,000 Ctr. Davon liefern die aargauischen Salinen

Rheinfelden, Kyburg und Kaiseraugst	280,000 Ctr.
Schweizerhall	250,000 „
Total	530,000 Ctr.
Dazu ausländisches Salz	140,000 „
	670,000 Ctr.

Die Grösse der Salzproduktion in Italien war 1867³⁾ ungefähr folgende:

	Seesalz.	Sudsalz.	Steinsalz.	Summa.	
Distrikt Mailand	—	28,000	—	28,000	Ctr.
„ Venedig	267,000	—	—	267,000	„
„ Florenz	32,000	200,000	—	232,000	„
„ Ancona	300,000	—	—	300,000	„
„ Neapel	405,000	—	132,000	537,000	„
„ Caltanissetta	2,500,000	—	11,000	2,511,000	„
„ Cagliari	3,850,000	—	—	3,850,000	„
	6,354,000	228,000	143,000	6,725,000	Ctr.

Kalialze.

F. Michels⁴⁾ hat eine schätzbare Arbeit über die chemische Industrie Stassfurts veröffentlicht, die insbesondere als ein wichtiger Beitrag zur Entwicklungsgeschichte der dortigen Industrie zu betrachten ist. Aus den Akten der Königlichen Salzverwaltung in

1) C. Fl. Claus, *Mechanic's Magazine*, 1867 Oct. p. 251; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 32.

2) Internationale Ausstellung von 1867. Bericht über die Betheiligung der Schweiz von P. Bolley; Bern 1868 p. 209.

3) *L'Italie économique en 1867*. Florence 1867 p. 251.

4) F. Michels, *Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure* 1868 XII Heft 9 p. 569; *Dingl. Journ.* CXIX p. 282; *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1868 p. 427; *Polyt. Centralbl.* 1869 p. 52.

Stassfurt ist nicht recht zu ersehen, wer zuerst auf die Wichtigkeit der Kalisalze für Industrie und Landwirthschaft aufmerksam gemacht hat. Die erste wissenschaftliche Beschreibung des Stassfurter Lagers und der in demselben vorkommenden Salze ist von E. Reichardt in Jena (Anfang 1860)¹⁾. Dieselbe wurde vervollständigt durch ein Werk von F. Bischof (1864)²⁾. Im Jahre 1860 wurden von der Königl. Bergbehörde Proben der Kalisalze an eine grössere Menge inländischer chemischer Fabriken gesandt und zur Verwerthung des Materials aufgefordert; doch wurden in diesem Jahre im Ganzen nur 1512 Ctr. an chemische Fabriken (Sigrist in Buckau und C. Kulmitz in Saarau) abgegeben. Im folgenden Jahre erhöhte sich der Absatz an chemische Fabriken bereits auf 20,497 Ctr., welche von C. Lieber in Charlottenburg, Fikentscher in Zwickau, Sigrist in Buckau, Kunheim & Co. in Berlin, Fölsche & Co. in Sudenberg bei Magdeburg, Vorster & Grüneberg in Kalk bei Deutz und A. Frank in Stassfurt bezogen wurden. Die ersten Fabriken in Stassfurt selbst wurden in der Mitte des Jahres von A. Frank und von Vorster & Grüneberg angelegt. Die Fabrik des Ersteren, auf eine Verarbeitung von täglich etwa 20 Ctr. Abraumsalz eingerichtet, kam im October 1861 in Betrieb, reussirte aber Anfangs nicht in der Darstellung von Chlorkalium; die Fabrik von Vorster & Grüneberg hatte schon die Bewältigung von täglich 200 Ctr. im Auge, eröffnete aber erst im December desselben Jahres die Arbeit. Im folgenden Jahre wurden weitere Fabriken gegründet (Leisler & Townsend, N. F. Loefass), und als in den von der anhaltinischen Regierung zu Leopoldshall, hart an der preussischen Grenze, in Angriff genommenen Bauen ein reichhaltiges Lager nachgewiesen war, lagerten sich dort (1863) in die Nähe der Schächte eine Reihe von Fabriken. Dieselben wurden, angelockt durch den guten Gewinn der bestehenden preussischen Fabriken, mit überstürzender Hast gegründet und lediglich zur Darstellung von Chlorkalium eingerichtet. Das bisher erzeugte Chlorkalium hatte zu guten Preisen reichlichen Absatz gefunden und zwar fast ausschliesslich zur Fabrikation von Kalisalpeter mittelst Natronsalpeter. Durch die so erheblich und plötzlich erhöhte Produktion, welche weit über das Bedürfniss hinausging, wurde eine Krisis hervorgerufen, und der jungen, des Schutzes noch sehr bedürftigen Industrie ein arger Stoss versetzt. Von den Ende 1864 bestehenden 16 Fabriken gingen 5 zu Grunde oder in andere Hände über, während die günstiger situirten und besser geleiteten Fabriken die Verwerthung der bis dahin nicht benutzten ander-

1) Jahresbericht 1860 p. 211.

2) Jahresbericht 1864 p. 202.

weiten Bestandtheile ins Auge fassten. Hauptsächlich die starke Concurrenz der Fabriken unter einander zwang die rationellen Fabriken, diese Industrie, welche auf Verwerthung der Abraumsalze basirte, immer weiter auszubilden, sowol nach chemischer, als auch nach mechanischer Seite, in Bezug auf billigste Herstellung der einzelnen Stoffe so gut wie auf grösste Ausdehnung des Absatzgebietes. In der verhältnissmässig kurzen Zeit von sieben Jahren hat sich denn auch eine mannigfaltige Industrie ausgebildet, welche durch diese Mannigfaltigkeit die Gewähr einer weiteren Entwicklung für die Zukunft in sich birgt. Es werden jetzt in Stassfurt hergestellt: Chlorkalium (Kalisalpeter), schwefelsaures Kali, Potaſche, schwefelsaures Natron (calcinirtes und krystallisirtes Glaubersalz, schwefelsaure Magnesia (calcinirtes und krystallisirtes Bittersalz), Chlormagnesium, Brom, Borsäure und Düngesalze. Kochsalz (Siedesalz) zum Speisegebrauch wird zur Zeit trotz Aufhebung des Salzmonopols nicht dargestellt, hauptsächlich, weil die in der Nähe befindlichen fiskalischen Salzwerke (Schönebeck, Halle, Dürrenberg) unter so günstigen Verhältnissen arbeiten, dass eine erfolgreiche Concurrenz einen Gewinn nicht erhoffen lässt. Auch die Verarbeitung von Kochsalz mittelst Schwefelsäure zu Glaubersalz und Soda hat bisher in Stassfurt nicht Platz gegriffen.

Die Grundlage der Stassfurter Industrie ist noch immer die Chlorkaliumfabrikation. Die Kalisalze, auch Abraum- oder Carnallitsalze genannt, werden theils in der Grube, theils zu Tage einer Handscheidung unterworfen und enthalten dann im Durchschnitt 15 bis 17 Proc. Chlorkalium, indem sie ein Gemenge bilden aus:

etwa 55 bis 60 Proc. Carnallit ($\text{KCl} + 2 \text{MgCl} + 6 \text{HO}$),

12 „ 15 „ Kieserit ($\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$),

25 „ 30 „ Steinsalz (NaCl),

der Rest ist Anhydrit, Thon etc. Dieses Salzgemenge wird von einigen Fabriken als „Stücksalze“, von anderen im gemahlten Zustande verarbeitet. Die Extraktion des Chlorkaliums aus diesem Salze beruht auf der Beobachtung, dass der Carnallit erheblich leichter löslich im Wasser ist, als Kieserit und Steinsalz; wenn man also unter Anwendung von Wärme diese Salze mit weniger Wasser in Berührung bringt, als zum vollständigen Auflösen erforderlich ist, so löst sich vorwiegend Carnallit, während der grösste Theil des Steinsalzes und Kieserites ungelöst bleibt. Die concentrirte Carnallitlösung lässt beim Erkalten Chlorkalium und Kochsalz auskrystallisiren, während die Mutterlauge durch Eindampfen concentrirt wird. Dabei scheiden sich das in der Lösung befindliche Chlornatrium und die schwefelsaure Magnesia aus, letztere in chemischer Verbindung mit schwefelsaurem Kali. Die eingedampfte Lauge lässt dann je nach dem Grade ihrer Concentration Chlorkalium auskrystallisiren oder künstlichen Carnallit; im ersten

Falle wird die so erhaltene kalte Mutterlauge nochmals concentrirt; aus dieser zum zweiten Male eingedampften Lauge scheidet sich dann ebenfalls Carnallit aus, der, bei gleicher Behandlung wie der natürliche Carnallit, Chlorkalium in grosser Reinheit liefert. Wenn diese gehörig concentrirte Lauge auf 18 bis 20° erkaltet, so ist sie fast frei von Chlorkalium und enthält im Wesentlichen nur Chlormagnesium und Brommagnesium. Sie bildet das Rohmaterial zur Herstellung von gereinigtem Chlormagnesium und Brom.

Bei der technischen Ausführung der Chlorkaliumdarstellung unterscheiden sich die verschiedenen Fabriken wesentlich. Einige lösen in schmiedeeisernen Kesseln mit Siebböden durch Einleiten von Dampf und bearbeiten mit der Hand, andere nehmen diese Operation in sehr grossen 200 bis 400 Ctr. fassenden geschlossenen Gefässen, welche mit mechanischen Rührwerken versehen sind, vor; wieder in anderen Fabriken löst man bei freiem Feuer und rührt mit der Hand in flachen Pfannen.

Die bedeutendste Anlage zur Gewinnung des Chlorkaliums ist jetzt die von Leisler & Townsend, die sich durch mechanische Einrichtungen auszeichnet. Die grossen Lösegefässe fassen 400 Ctr. gemahlener Salze und werden durch Elevatoren gefüllt. Das Erkalten der Lauge geschieht in grossen flachen, frei stehenden eisernen Bassins von je 2000 bis 2500 Kubikfuss (60 bis 75 Kubikmeter) Inhalt, die mit mechanischen Rührwerken versehen sind. Das auskrystallisirte Chlorkalium wird durch Schleudern in Centrifugen gereinigt und getrocknet.

Alle verschiedenen Methoden sind nicht frei von Vortheilen und Nachtheilen, die sich indessen so weit aufheben, dass bei sonst rationeller Leitung die Herstellungskosten ziemlich dieselben sind. Das Chlorkalium, welches durch Krystallisiren gewonnen ist, wird durch Ueberlaugen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge und von einem grossen Theile des mitauskrystallisirten Chlornatriums befreit und in Flammöfen, auf Darren oder durch Centrifugen getrocknet. Es enthält alsdann 80 bis 90 Proc. Chlorkalium und 10 bis 20 Proc. Kochsalz, stärkere Waare (95 bis 98 Proc.) wird durch nochmalige Umsiedung der ersteren gewonnen und jetzt in einigen Fabriken in grösseren Mengen dargestellt.

Abweichend von dieser Gewinnungsmethode hat eine Fabrik (Vorster & Grüneberg) seit drei Jahren vor der chemischen Verarbeitung eine mechanische Scheidung der drei wesentlichen Bestandtheile der Rohsalze eintreten lassen. Carnallit, Kieserit und Steinsalz unterscheiden sich durch ihr spezifisches Gewicht; man kann dieselben also durch mechanische Einrichtungen ebenso scheiden, wie Erze vom Nebengestein geschieden werden. Da aber durch Wasser

die Salze theilweise gelöst werden würden, hat man statt desselben eine kalt gesättigte Chlormagnesiumlösung in Anwendung gebracht. Das gemahlene Salzgemenge wird nach verschiedenen Korngrößen durch Siebtrommeln getrennt und dann in Setzmaschinen geschieden. Man erhält einen sehr reinen Carnallit, welcher sich viel leichter verarbeitet und ein hochgrädiges Chlorkalium liefert, das sonst schwieriger herzustellen ist. Das bei der gewöhnlichen Verarbeitung der Carnallitsalze beim Lösen zurückbleibende Gemenge von Steinsalz und Kieserit, Anhydrit und Thonschlamm sammelte sich bei der ausgebreiteten Fabrikation in grossen Mengen an. Theils der Wunsch, diesen Ballast „die Rückstände“ los zu werden, theils die geringere Rentabilität der Chlorkaliumfabrikation, zwang Ausgang des Jahres 1864 die Fabrikanten, an eine Verwerthung dieses Materiales zu denken. Die Verarbeitung des Pfannensteines der Schönebecker Saline in der Herrmann'schen Fabrik zeigte den Weg, auf welchem dies möglich war. Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, in Lösung gebracht, zersetzen sich schon bei 5° C. in Glaubersalz und Chlormagnesium. Man löst im Winter die durch längeres Lagern an der Luft löslicher gewordenen Rückstände in warmem Wasser zu bestimmter Concentration und setzt die erhaltene Lauge in grossen flachen Gefässen aus Holz oder Stein der Frostkälte aus. Das gewonnene rohe Glaubersalz, welches in kleinen nadelförmigen Krystallen sich ausscheidet, enthält immer noch Kochsalz und Chlormagnesium und wird entweder zu „krystallisirtem“ Glaubersalz umraffinirt oder zu „calcinirtem“ Glaubersalz entwässert. Eine Fabrik (Ziervogel & Co.) hat eine bedeutende Anlage dieser Fabrikation gewidmet, während die übrigen Fabriken die Darstellung des Glaubersalzes nebenbei betreiben. In der erwähnten Fabrik wird im Sommer der Rückstand in Wasser von Lufttemperatur gelöst, die Lauge in grosse Reservoirs von 100,000 bis 150,000 Kubikfuss (3000 bis 4500 Kubikmeter) Inhalt abgelassen und im Winter mittelst Centrifugalpumpen auf die Krystallisirfläche gepumpt. Mittelst dieser Einrichtung gelingt es in einer Frostnacht 1500 bis 2000 Ctr. rohes Glaubersalz zu erhalten. Die an diese Fabrikation geknüpften bedeutenden Erwartungen sind nicht in Erfüllung gegangen; auch hat eine Anwendung von Eismaschinen nicht stattgefunden. (Ueber die Verarbeitung des Kieserits, über welche der Verf. eingehende Mittheilungen macht, siehe *Magnesiapräparate*.) Der Absatz von Kalisalzen im Jahre 1866 betrug

auf dem preussischen Werke	1,300,000 Ctr.
„ „ anhaltinischen „	1,470,000 „

Letzteres ausserdem 97,000 Ctr. Kainite und 7000 Ctr. Kieserit. Im Jahre 1867 wurden vom preussischen Salzwerke abgesetzt:

Kalisalze	1,430,000 Ctr.
Abfallsalze	33,000 "
Kainit	2000 "

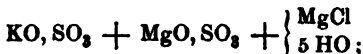
A. Frank¹⁾ hat den Kainit²⁾, der in Stassfurt krystallisirt vorkommt und anscheinend im zwei- und eingliedrigen Systeme krystallisirt, analysirt. Es fanden sich in 100 Theilen

schwefelsaures Kali . .	36,34
schwefelsaure Magnesia .	25,24
Chlormagnesium . . .	18,95
Wasser	19,47
	<hr/> 100,00

Aus diesen Resultaten deducirt er die Formel:



Vielleicht sei indessen die Formel des Kainits auch



im letzteren Falle würde der Kainit als Schönit oder Pikromerit³⁾ erscheinen, in welchem an die Stelle von 1 At. Krystallwasser 1 At. Chlormagnesium getreten sei. Weitere Mittheilungen über den Kainit sind gemacht worden von v. Filly⁴⁾ über das Vorkommen des Kainits zu Stassfurt, von J. Lehmann⁵⁾ über die Verwendung des Kainits und seine Zusammensetzung und über die Darstellung von Gyps aus Kainit. Alle diese Mittheilungen beziehen sich hauptsächlich auf Agrikultur.

Ueber die Bildung des Schönits oder Pikromerits äussert sich R. Wagner⁶⁾ in seinem Handbuche der Technologie in folgender Weise. Dieser Körper ist ein sekundäres Produkt und bildet sich α) durch die Einwirkung des Wassers auf Kainit, durch Austreten von Chlormagnesium, oder β) neben Carnallit aus Kieserit und Sylvin. Seine Formel ist:



und seine procentische Zusammensetzung:

1) A. Frank, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1868 I p. 124.

2) Jahresbericht 1865 p. 297 und 306; 1866 p. 218.

3) Jahresbericht 1865 p. 219; 1866 p. 219.

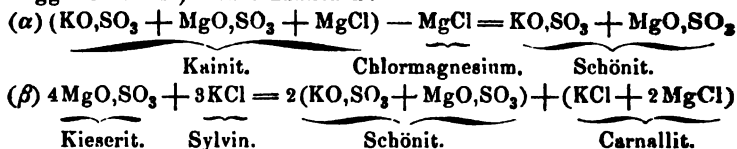
4) v. Filly, Jahresbericht der Agrikulturchemie X. Jahrgang 1867 p. 196.

5) J. Lehmann, Jahresbericht der Agrikulturchemie X. Jahrgang 1867 p. 196 u. 197.

6) R. Wagner, Handbuch der Technologie; Leipzig 1869 2. Aufl. II. Band p. 5 u. 14.

schwefelsaures Kali . .	43,18
schwefelsaure Magnesia .	29,85
Wasser	26,97
	<hr/> 100,00

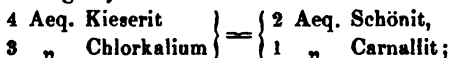
Seine Bildung aus Kainit (α) und aus Sylvin und Kieserit (β) lässt sich durch nachstehende Gleichungen (wobei das Krystallwasser weggeblieben ist) veranschaulichen:



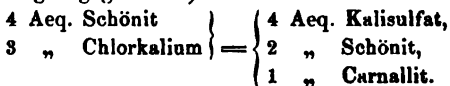
Von grosser Tragweite für die Darstellung der Kalisalze ist der Umstand, dass die Schwefelsäure des Schönits durch weitere und fortgesetzte Einwirkung von Chlorkalium gänzlich in schwefelsaures Kali übergeführt werden kann.

Darstellung von schwefelsaurem Kali. Das wichtige Problem, das Chlorkalium der Stassfurter Carnallite durch die Schwefelsäure des Kieserits in schwefelsaures Kali überzuführen, ist zuerst in befriedigender Weise von H. Grüneberg gelöst worden. Die Hauptgrundzüge des sinnreichen Verfahrens sind folgende:

1) Man beginnt mit der Darstellung von Schönit und gleichzeitig auch von Carnallit, indem man Chlorkalium und Kieserit heiss löst und die Lösung krystallisiren lässt:



2) Beide Salze, der Schönit und der künstliche Carnallit werden durch Krystallisation geschieden und ersterer nach folgendem (von H. Grüneberg angegebenen) Schema mit Chlorkalium zerlegt:

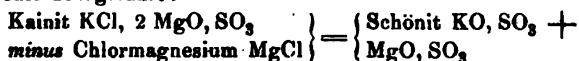


Die einzelnen Salze werden durch Krystallisation getrennt und das zuerst sich ausscheidende Kali durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt.

Wie weit die Anreicherung des Kalisulfates aus dem Schönit durch blosses Umkrystallisiren desselben und ohne Chlorkaliumzusatz (siehe oben Merle's Angaben) getrieben werden kann, ist noch zu ermitteln. Es scheint aber festzustehen, dass in dem zur Potaschenfabrikation bestimmten schwefelsaurem Kali ein einige Procente betragender Schönitgehalt nicht ungern gesehen wird.

Seitdem der Kainit in dem Hangenden der Kalisalze der Car-

nallit-Region massenhaft gefunden worden, dient auch er zur Darstellung von schwefelsaurem Kali. Zu dem Ende wird der Kainit mit Wasser behandelt und dadurch in Folge Austretens von Chlormagnesium in Schönit übergeführt:



Das Schönit wird dann, wie oben angegeben, mit Chlorkalium (nach Grüneberg's Verfahren) in Kalisulfat umgewandelt.

Kalisalzlager in Kalucz¹⁾. In Kalucz, der zweitgrössten Saline Galiziens, ist die Entdeckung gemacht worden, dass der Unterbau des dortigen Salzes aus fast reinem Kalisalz besteht, welches die dortigen Bergleute seit nahezu einem Jahrhundert unbenutzt fortwerfen. Dem Aerar wurde für das unbenutzte Material, das in Millionen von Centnern vorhanden sein soll, ein halber Gulden per Centner angeboten, und der Vertrag auf Jahre hinaus abgeschlossen. Es hat sich bereits eine Gesellschaft zur Ausbeutung gebildet, und an der Spitze derselben stehen die ersten Namen Galiziens, Fürst Sapieha, Graf Potocki, die galizische und die Lemberg-Czernowitzer Bahn. Die erste Auffindung dieses immens reichen Kalisalzlagers ist dem Chemiker Benedict Marguliks zu verdanken, welcher sich sodann im vorigen Jahre im Vereine mit dem Grafen Alfred Potocki und dem Generaldirektor Ritter von Ofenheim um die Concessionirung, resp. um Ueberlassung des daselbst als Abraum seit vielen Jahren angesammelten Kalisalzes, beim Finanzministerium beworben hat, in Folge dessen auch noch zu Ende des vorigen Jahres ein definitiver Vertrag zwischen diesen Unternehmern und dem Salinen-Aerar auf 10 Jahre abgeschlossen worden ist. Man hat wol Grund, diesem jungen Unternehmen ein glückliches Gedeihen zu wünschen, da man hierdurch in die Lage versetzt werden dürfte, den grossen Kaliverbrauch in Oesterreich nicht mehr vom Auslande einführen zu müssen, sondern im eigenen Lande erzeugen zu können, wobei noch der inländischen Kali-Produktion zu Gute kommen wird, dass die Kaluczer Rohsalze nach den gepflogenen Analysen einen Gehalt von mindestens 50 Proc. an Kali besitzen.

Nach den Untersuchungen von G. Tschermak kommt das Chlorkalium (Sylvin) bei Kalucz im Hangenden des oberen Salzthonlagers vor und bildet im Gemenge mit wenig Steinsalz und Gyps blau-

1) Ueber die Kaluczer Kalisalze liegt bereits eine ansehnliche Literatur vor, aus welcher wir hervorheben: Tschermak, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 250; Fötterle, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 259, ferner ibid. p. 226 u. 259; v. Kripp, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 377, 385, 411 u. 417.

liche und gelbrothe Parthien. Der Sylvin, weder durch das Aussehen noch durch die Spaltbarkeit vom Steinsalz verschieden, ist bisher oft für letzteres gehalten worden. In den blaulichen Parthien bildet der Sylvin fast farblose, durchsichtige und nur schwach milchig getrübbte Körner oder unvollständige Krystalle von öfters 1 Zoll Grösse. Dazwischen liegen blaue, wie abgenagt aussehende Steinsalzkörner. Die mikroskopische Untersuchung zeigt im klaren Sylvin viele sehr kleine abgerundete Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen. Die letzteren entlassen bei der Auflösung das Gas in Bläschenform. Ein klares Spaltungsstück wurde chemisch untersucht. Es wurde durch den Spektralapparat nur eine kleine Menge von Natrium neben dem Kalium erkannt, ferner wurde der Chlorgehalt zu 47,73 Proc. bestimmt, woraus sich

$$\begin{array}{r} 99,39 \text{ Chlorkalium und} \\ 0,61 \text{ Chlornatrium} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

berechnen.

Das gelbrothe Kalisalz besteht aus fast wasserhellen Sylvinkörnern, die jedoch wiederum kleine abgerundete blauliche Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen einschliessen, ferner am Rande oft eine braune Färbung zeigen. Bei der Auflösung entwickelt sich Gas und hinterbleibt ein gallertartiger brauner Rückstand, der wol organischen Ursprungs ist. Zum Vergleiche wurde auch der Sylvin von Stassfurt untersucht, welcher eine milchige Trübung zeigt. Als Ursache derselben fanden sich auch hier viele kleine rundliche Einschlüsse von Steinsalz und kubische Gasporen. Der Sylvin des Stassfurter Salzlagers ist, wie F. Bischof gezeigt hat, aus dem Carnallit entstanden und dies erklärt die abnorme Erscheinung, dass das Chlorkalium, welches bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich ist als das Steinsalz und der Carnallit, dennoch im Bereiche des Carnallits und im Hangenden des Steinsalzes vorkommt. Das Auftreten der abgenagt aussehenden Steinsalzwürfelchen im Sylvin kommt daher, dass diese Krystalle bereits im Carnallit fertig gebildet lagen. Als nun Wasser hinzutrat und den Carnallit zerlegte, kam das Chlorkalium zur Krystallisation und umschloss die Steinsalzkryställchen. Das Chlormagnesium wurde weiter geführt. So ist nun auch die Bildung des Sylvin in Kalucz zu erklären. So viel die bisherigen Nachrichten ergeben, findet sich dort kein Carnallit mehr. Derselbe ist entweder durchwegs zerlegt worden, oder er ist vielleicht nur noch in tieferen Horizonten erhalten.

O. Cordel¹⁾ bespricht in einer Brochüre die Stassfurter

1) O. Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft. Ascherleben 1868.

Kalialsalze und deren Verwendung in der Landwirthschaft (insbesondere in der Zuckerrübenkultur).

Balard¹⁾ giebt in seinem Ausstellungsberichte eine ausführliche Schilderung des gegenwärtigen Standes der Kali-industrie.

Merle²⁾ sucht die Mutterlaugen der Salinen zu verwerthen, indem er eine siedende Lösung von Chlormagnesium von 34° R. in eine bis auf 130° erwärmte Lösung von Sommersalz (*sel d'été*³⁾) giesst. Beim Erkalten scheidet sich alles Kali des Sommersalzes in Form von Carnallit ab, aus welchem in bekannter Weise das Chlorkalium ausgeschieden wird⁴⁾.

Die weissgebrannte Schlempekohle oder der Salin⁵⁾, welcher den Ausgangspunkt der Potaschengewinnung aus Rübenmelasse bildet, ist neuerdings wieder von Tissandier⁶⁾ analysirt worden. Es fanden sich darin

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser . . .	4,00	2,59	3,48	7,72	2,47	1,19
Unlösliches .	13,50	10,61	14,02	12,08	11,60	13,11
Chlorkalium .	18,86	15,10	20,48	33,76	10,28	29,82
Kaliesulfat .	5,71	11,62	11,20	5,75	3,83	2,97
Kalicarbonat .	44,28	44,70	24,72	17,00	53,50	36,50
Natroncarbonat	13,48	15,28	26,01	23,50	8,18	16,20
Verlust . . .	0,17	0,10	0,09	0,19	0,14	0,21

1. Salin aus dem Departement de l'Aisne; 2. der Somme; 3. aus der Umgegend von Lille; 4. gleichfalls; 5. aus dem Departement de l'Aisne; 6. aus dem Departement du Nord. Die Proben 1 und 2 können als Typen einer guten Rohpotasche angesehen werden.

Tissandier⁷⁾ analysirte ferner die Rohpotasche aus dem Schweisse der Schafwolle⁸⁾ aus einer Fabrik in Verviers (Provinz Lüttich in Belgien). Es fanden sich in drei Proben

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 VII p. 76—105.

2) Merle, Annal. du génie civil 1868 Avril p. 269; Bullet. de la soc. chim. 1868 Juillet p. 63.

3) Jahresbericht 1865 p. 297.

4) Das nämliche Verfahren ist auch als von Dufrené herrührend beschrieben in Dingl. Journ. CLXXXIX p. 180; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1190.

5) Vergl. Jahresbericht 1856 p. 84; 1862 p. 256; 1863 p. 276.

6) Tissandier, Monit. scientif. 1867 p. 695.

7) Tissandier, Monit. scientif. 1867 p. 695.

8) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 199; 1863 p. 275; 1864 p. 199; 1865 p. 292; 1867 p. 236.

	1.	2.	3.
Wasser	2,83	1,20	1,05
Unlösliches	11,98	5,28	11,19
Chlorkalium	5,88	6,12	7,04
Kalisulfat	2,48	3,03	3,33
Kalicarbonat	71,52	79,01	72,25
Natroncarbonat	4,96	5,15	5,14
Verlust	0,35	0,21	—

Tissandier¹⁾ erhielt bei der Analyse von raffinirter Potasche folgende Resultate:

	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser u. Unlösliches	3,05	0,80	0,61	0,68	2,00
Chlorkalium	3,21	3,35	2,61	3,22	3,41
Kalisulfat	2,31	1,48	0,80	2,00	4,62
Kalicarbonat	78,10	81,22	91,25	91,88	87,51
Natroncarbonat	13,33	13,15	4,73	2,22	2,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	6.	7.	8.	9.
Wasser u. Unlösliches	0,38	5,66	0,21	0,42
Chlorkalium	3,41	4,68	5,81	4,00
Kalisulfat	1,41	2,00	3,45	2,10
Kalicarbonat	92,87	69,25	82,68	89,37
Natroncarbonat	1,93	18,41	7,85	4,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

1. 2. 3. aus Rübenmelasse; 4. 5. und 6. aus der Fabrik von Tilloy-Delaune und Comp. zu Courrières (Pas-de-Calais); 7. unbekannten Ursprungs und 8. und 9. von Vorster und Grüenberg in Kalk bei Cöln a/Rh., aus Stassfurter Chlorkalium nach Leblanc's Process dargestellt.

G. Tissandier²⁾ untersuchte mehrere Sorten von käuflichem schwefelsaurem Kali, die theils von der Verarbeitung der Schlempekohle, theils von der Joddarstellung aus Varech herrührten.

<i>α) aus Schlempekohle.</i>	1.	2.	3.	4.	5.
Wasser	5,61	4,47	1,99	1,61	3,11
Unlösliches	0,22	0,41	1,18	0,42	0,16
Chlorkalium	2,77	1,72	1,61	1,68	1,20
Schwefelsaures Kali	85,80	91,08	92,50	93,79	91,20
Kohlensaures Kali	3,00	2,60	2,72	2,41	4,11
Kohlensaures Natron	2,60	—	—	—	—
Verlust	—	0,20	—	0,09	0,22
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 697.

2) G. Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 905.

β) aus Vareck.

	6.	7.	8.	9.	10.
Wasser	3,99	2,02	1,22	4,21	1,01
Unlösliches	0,29	0,20	0,10	0,19	0,12
Chlorkalium	7,12	8,72	1,32	1,66	5,80
Schwefelsaures Kali	75,84	75,12	75,62	77,00	82,69
Schwefelsaures Natron . . .	11,45	12,81	21,12	16,22	9,35
Kohlensaures Natron	0,80	0,71	0,62	0,72	1,03
Verlust	0,51	0,82	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

G. Tissandier¹⁾ analysirte die im Handel vorkommenden Chlorkaliumsorten, die er eintheilt

- a) in solche, die kohlensaure Alkalien enthalten;
 b) „ „ die Chlornatrium enthalten;
 c) „ „ die weder Chlornatrium, noch Carbonat enthalten.

a.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Feuchtigkeit	4,27	6,68	5,00	1,38	6,35	15,00
Unlösliches	0,32	0,22	0,10	0,28	0,90	0,09
Kalisulfat	12,31	9,45	12,31	4,01	11,81	11,62
Chlorkalium	79,80	80,00	77,20	93,52	75,01	59,41
Kalicarbonat	1,00	3,25	3,10	0,61	3,28	13,82
Natroncarbonat	2,10	—	2,01	—	2,13	
Verlust	0,20	0,40	0,28	0,20	0,52	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Chlorkalium von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Cöln a/Rh.; 4. Chlorkalium von Rohée in Bordeaux; 5. Chlorkalium von A. Lefebvre à Corbehem.

b) von der Jodgewinnung aus der Varechsoda.

	1.	2.
Feuchtigkeit	3,09	1,50
Unlösliches	0,11	0,20
Kalisulfat	0,81	4,61
Chlorkalium	80,15	78,40
Chlornatrium	15,01	14,09
Natroncarbonat	0,72	1,12
Verlust	0,11	0,08

1. stammt aus der Jodfabrik von Campion und Theroulde in Grenville.

c.	1.	2.	3.
Feuchtigkeit	1,20	3,63	3,50
Unlösliches	0,31	0,21	0,30
Kalisulfat	6,90	11,86	4,55
Chlorkalium	91,50	84,20	91,65
Verlust	0,09	0,10	—
	100,00	100,00	100,00

1) G. Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 849.

2. war Chlorkalium von Paisant *fils* zu Pont-l'Abbé (Finistère). — In den Sylvinen ¹⁾ fand Tissandier bei verschiedenen Proben wenigstens 99,8 Proc. Chlorkalium.

Salpeter.

Ueber die Fabrikation von Conversionssalpeter sind, namentlich in historischer Hinsicht, Mittheilungen gemacht worden von C. Nöllner ²⁾ und von H. Grüneberg ³⁾. Ersterer giebt an, dass er zur Zeit des Krimkrieges in der chemischen Fabrik Billwärders bei Hamburg zuerst Chilisalpeter in Kalisalpeter umgewandelt habe. Dazu habe auch die dort einige Jahre vorher neuangelegte Blutlaugensalzfabrik die beste Gelegenheit gehabt, da gerade grosse Vorräthe von Potasche und ausserdem ein grosses Inventar von andern Kaliumverbindungen, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali aus der Blutlaugensalzfabrikation stammend, vorhanden gewesen seien. Das dabei angewendete Verfahren war folgendes: Die Potasche wurde mit Kalk ätzend gemacht, bis zu bestimmter Concentration eingedampft und das entsprechende Aequivalent Chilisalpeter darin gelöst; nach dem Erkalten war der meiste Kalisalpeter schon auskrystallisirt, so dass nur ein nochmaliges Eindampfen und Auskrystallisiren erforderlich war, um die letzten möglichen Antheile Kalisalpeter zu erhalten. Die erhaltene Aetznatronlauge eingedampft und calcinirt, gab verkäufliche, kaustische Soda, worin die fremden Salze der Potasche und des Salpeters sowie die aus der Zerlegung der Kalisalze hervorgehenden Natronsalze enthalten waren. Ein Versuch in der Praxis gab folgendes Resultat:

2437 Pfd. russische Potasche.	Kalisalpeter chemisch rein	1807	} 2800
(1500 Pfd.) Aetzkalk.	dito zweite Sorte . . .	993	
2637 Pfd. Natron-Salpeter.	Aetznatron	1887	
5074 Pfd.	Ausgeschiedenes Kochsalz	303	
			4990 Pfd.

Da die Blutlaugensalzfabrikation einer Menge eiserner Eindampfgefässe und Calciniröfen bedarf, so konnte die ganze Einrichtung sofort ohne wesentliche Veränderung zu der oben genannten Umwandlung benutzt werden und wenn in der ersten Zeit die ausgesprochene Idee als eine theoretische unpraktische Spekulation allgemein hingestellt wurde, und die kaufmännische Umgebung die Gleichwerthigkeit des

1) Jahresbericht 1864 p. 210.

2) C. Nöllner, Polyt. Notizbl. 1867 No. 24 p. 370; Polyt. Centralbl. 1868 p. 264.

3) H. Grüneberg, Polyt. Centralbl. 1868 p. 968.

erhaltenen Produkts mit ostindischem Salpeter fortwährend nicht anerkennen wollte, so ward doch immer mehr von dem erhaltenen Kalisalpeter verlangt, bis endlich das grossartigste Geschäft sich darauf entwickelte. Es konnte nicht fehlen, dass nach obigen Erfahrungen der Verf. diese Methode anderweitig (Harburg) verwertete, dass aber das nicht geheim zu haltende Verfahren sich alsbald aussprach und an Orten, wo nicht, wie in Hamburg und Harburg, die kaustische Soda so leicht zu verwerthen war, auch kohlen-saures Kali angewendet werden musste. Das Verfahren blieb dann immer dasselbe, sobald man nicht krystallisirte, sondern calcinirte Soda verlangte. Ganz ähnlich verhält es sich bei Anwendung von Schlempekohle, da diese nur als unreine Potasche zu betrachten ist. Erst als im November 1856 der in Stassfurt begonnene Schacht eine Tiefe von 1066 Fuss erreicht hatte und man auf Salze stiess, deren grossen Kaligehalt man bald darauf erkannte, ohne damit sogleich seine spätere Bedeutung zu ermessen, konnte die von dem Verf. 1851 eingeführte Methode, der Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter, ihre wahre Bedeutung erhalten und ihr Fortbestehen gesichert werden, da die bergmännische Gewinnung der Stassfurter Kaliumsalze angeordnet wurde und dadurch auch mehr und mehr Fabriken zur Herstellung von Chlorkalium auf-tauchten, welche den regelmässigen Bedarf der Salpeterfabriken sicherten, die nunmehr auch zu den grossartigsten Etablissements sich empor-geschwungen haben. Es ist einleuchtend, dass wenn die aus den Stassfurter Bergwerken erhaltenen Kalisalze, ausser Kochsalz u. a. noch leichtlösliche Kalk- und Magnesia-, borsäure und schwefelsäure Salze, und der Chilisalpeter Jodmetalle u. s. w. enthielten, diese im Waschwasser des Salpeters bleiben und da solche immer wieder zum Auflösen neuer Mengen Chilisalpeter und Chlorkalium verwendet werden, sich in der ebenerwähnten Salpetermutterlauge wieder finden und zur Belästigung anhäufen müssen. So schied sich in der vom Verf. geleiteten Fabrik ein borsäures Salz (eine Art Stassfurtit) aus, was u. a. 19 Proc. Chlor enthielt und nur zu $3\frac{1}{2}$ Proc. in kaltem Wasser löslich, also gar nicht aus Salpeter auszuwaschen war¹⁾. Alle diese Verhältnisse werden dann noch durch die Temperaturunterschiede des Sommers und Winters wesentlich verändert und treten dann bis- weilen um so störender auf, da der Handel jetzt eine *chemisch reine* Waare verlangt. Als hierher gehörend sei auch noch erwähnt, dass bei der Raffinerie des rohen Chilisalpeters im Grossen regelmässig beim Eindampfen und Aufarbeiten der letzten Laugen, eine grosse Menge (Centnerweise) Kalisalpeter krystallisirt, der offenbar erst aus Kaliumverbindungen und dem noch vorhandenen Natronsalpeter bei

1) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 229.

erhöhtem Siedepunkt der concentrirten Lauge gebildet wird. Da noch 0,25 Proc. leichtlöslicher Natronsalpeter durch Auswaschen aus dem in kaltem Wasser viel schwerer löslichen Kalisalpeter nachgewiesen werden kann, so berechtigt dies doch wol zu der Annahme, dass, wenn derselbe schon als Kalisalpeter im Chilisalpeter vorhanden gewesen wäre, er mit den ersten Krystallisationen, als dem schwerer löslichen Salze, sich hätte ausscheiden müssen. Die Umsetzung des Natronsalpeters in Kalisalpeter ist daher in der Praxis als eine vollständig gelöste Aufgabe zu betrachten und die in gewissen (nicht in allen) technischen Lehrbüchern als eine unvollkommen bezeichnete, könnte nur durch Unterlassung der Vorsichtsmaassregeln, welche Theorie und Praxis vorschreiben, hervorgerufen worden sein. H. Grüneberg macht in seiner oben citirten Arbeit auf einige historische Ungenauigkeiten in Nöllner's Aufsatz aufmerksam und bezieht sich auf eine 1862 publicirte Notiz¹⁾, nach welcher Er in Deutschland die Fabrikation des Conversionssalpeters zuerst mit im Grossen betrieben habe.

C. Nöllner²⁾ kritisiert die zu verschiedenen Zeiten ausgesprochenen Ansichten über die Entstehung der Salpeterlager in Peru und theilt seine Anschauungsweise mit. Vorerst bespricht er die Meinung H. Reck's³⁾, (vielmehr die Hillinger's), nach welcher das Salpeterlager dem Guano seinen Ursprung verdankt. Vorhandene Natronseen hätten den Guano überschwemmt, wobei dessen Stickstoff mit dem Natron in Verbindung träte, so dass nach Jahrtausenden, wo die Erde und das Gerölle sie bedeckt gehalten haben, der Natronsalpeter sich gebildet hätte. Das Handwörterbuch der reinen und angewendeten Chemie von Liebig enthält ebenfalls verschiedene Ansichten über die Entstehung des Salpeters in der Natur, und bei Betrachtung über die Bildung der grossen Salpeterlager in Peru heisst es:⁴⁾ „Die zahlreichen Forschungen, welche sich bestrebt haben, die Bildung der salpetersauren Salze, namentlich deren so mächtiges Auftreten in Peru, zu erklären, sind im Ganzen von einem nur geringen Erfolge gekrönt worden, so dass es den Anschein hat, als hätten bei ihrer Bildung uns jetzt unbekannte Verhältnisse obgewaltet.“ Von den verschiedenen Ansichten über die Salpeterbildung überhaupt ist u. a. noch zu erwähnen, dass nach den Untersuchungen von Gay-Lussac, Liebig und Kuhlmann das Ammoniak als Quelle der Salpeterbildung anzusehen ist, und dass in jüngster Zeit

1) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 269.

2) C. Nöllner, Journ. für prakt. Chemie CII p. 459; Polyt. Centralbl. 1868 p. 597.

3) Jahresbericht 1863 p. 303.

4) Liebig's Handwörterbuch der Chemie VII p. 609.

A. Fröhde¹⁾ das salpetrigsaure Ammoniak als Hauptquelle der grossen Salpeterlager in Chili hinstellt, indem Schönbein's ozonisirter Sauerstoff der Luft die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure bedinge. Es kann nicht die Absicht des Verf. sein, die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand hier kritisiren zu wollen, wohl aber will er, da er schon ein halbes Menschenalter mit der Raffinerie und Umwandlung des Natronsalpeters in Kalisalpeter in Fabriken beschäftigt ist, die Ansichten hier aussprechen, die sich ihm bei Betrachtung dieses Gegenstandes unwillkürlich längst aufdrängten und bei weiteren Erfahrungen nunmehr zur Ueberzeugung geworden sind.

Wenn man zunächst den Erdglobus zur Hand nimmt und das Gebiet, worin die Bildung so grosser Lager von Natronsalpeter stattfand, vorurtheilsfrei betrachtet, so muss es sogleich auffallen, dass nur in der peruanischen Bucht die Bildung solcher grosser Lager stattfand. Betrachtet man ferner die hyetographischen Karten von Traugott Bromme²⁾, so muss es nicht weniger auffallen, dass gerade dort, wo die Salpeterbildung stattfand, auch regenloses Gebiet ist, und dass, wenn auch anderswo, wie im Innern von Afrika und Asien, regenloses Gebiet sich findet, doch nur in Peru die Salpeterbildung stattfand. Ferner muss es auffallen, dass gerade dort in Peru eine äusserst sparsame Vegetation sich vorfindet, aus der man so grosse Anhäufungen von Stickstoff nicht herleiten könnte; wollte man aber annehmen, der ozonisirte Sauerstoff der Luft habe die Vereinigung des Stickstoffs der Luft zu Salpetersäure bedingt, so ist schwer einzusehen, warum nicht unter ganz ähnlichen Verhältnissen auch noch anderswo so grosse Salpeterlager sich gebildet haben sollten.

Wollte man mit Hillinger und H. Reck die Salpeterbildung in Peru als das Produkt der Oxydation grosser Lager von Guano ansehen, so ist schwer zu begreifen, wo in diesem Falle die grosse Menge des darin enthaltenen schwer löslichen phosphorsauren Kalks in jenem regenlosen Gebiete, ohne alle Vegetation, geblieben sein solle, und dass gerade die leicht lösliche, in feuchter Luft sogar zerfliessliche Verbindung als Natronsalpeter geblieben sei. Zuletzt muss es aber nicht wenig auffallen, dass der natürliche Chilisalpeter jeder Zeit grosse Mengen von Jod enthält, so dass schon der Geruch und das gelbliche Ansehen des rohen Salpetergesteins das Jod verrathen, namentlich aber die chemische Analyse, die keine empfindlichen

1) Journ. f. prakt. Chemie CII p. 46.

2) Atlas zu Alex. von Humboldt's Kosmos, herausgegeben von Traugott Bromme, Stuttgart 1852. Karte No. 21 (Hyetographische Karte der Erde).

Reaktionen zu ihren Beweisen erfordert und das Jod in violetten Dämpfen und Krystallen abzudestilliren gestattet, sobald man die rohe Salpetererde mit nur wenig Chlorkalk mengt und mit eben so wenig Essigsäure erwärmt. Wenn die verschiedenen grösseren Steinsalzlager eingedampftem Meerwasser ihren Ursprung verdanken, daher auch die darin abgeschiedenen verschiedenen Salze sich nach ihrer Löslichkeit geschichtet haben und in den zuletzt abgeschiedenen löslichsten Salzen u. a. nur Spuren von Jod enthalten sind, so zeigt dies doch deutlich, dass auch dem Meerwasser allein jene Salpeterlager ihren Ursprung nicht verdanken können, obgleich die unteren Schichten derselben regelmässig aus reinem Kochsalz bestehen. Alle diese Thatsachen beweisen daher, dass die peruanischen Salpeterlager nicht aus salpetrigsaurem Ammoniak, nicht durch ozonisirten Sauerstoff der Luft und ebenso wenig aus Guano u. dergl. entstanden sein können, sondern dass dieselben den stickstoffhaltigen Jodsammlern, den Seetangen, ihren Ursprung verdanken.

Fragt man, wie so grosse Mengen von Seetangen gerade dorthin gekommen, so wird man auch dies sehr natürlich finden, wenn man die längst bekannte Erfahrung erwägt, dass, wenn die Luft über grossen Flächen Festlandes erwärmt und specifisch leichter wird, solche in die Höhe steigt und dadurch zu vorherrschenden Westwinden in Peru etc. Veranlassung giebt, deren Wirkung sogar noch durch die etwa von 40° südlicher Breite herkommende Meeresströmung unterstützt wird. Traten obige Westwinde auch nur einige Mal in Jahrtausenden als heftige Orkane auf und trieben von der ungeheuren Fläche des grossen Oceans colossale Massen solcher Meeresgebilde, die aber alle stickstoffhaltig sind, in jene Bucht von Südamerika, deren Gebiet, wie oben gesagt, regenlos ist und eine dürre Ebene oder ein hügelig aufgeschwemmtes Land bildet, bis endlich einige Tagereisen landeinwärts nach den Cordilleren hin der Boden mehr und mehr gleichförmig sich erhebt, so musste sich genau eine solche Zone von angeschwemmten Seetangen bilden, wie sie die Salpeterlager in Peru heute darstellen, und wie sie aus der von H. Reck seinem Aufsätze beigefügten Karte deutlich zu ersehen ist. Ob jene Gebiete durch vulkanische Einwirkungen, die bekanntlich in dortigen Gegenden besonders thätig sind, später gehoben wurden, oder ob seit jener Zeit die Meeresufer mehr zurücktraten, dies sind Fragen, die hier ganz ausser Betracht kommen; so viel möchte man aber doch mit Bestimmtheit annehmen können, dass das in den unteren Schichten jener Salpeterlager vorkommende reine Kochsalz eingedampftes Seewasser ist, auf welchem die Salpeterschicht durch langsame Oxydation (Verwesung) von Seetangen sich gebildet hat. Würden die Seetange vorherrschend Kaliumverbindungen enthalten, so würde sich sogleich Kali-

salpeter gebildet haben; da aber diese im kochsalzhaltigen Meere lebenden Pflanzen mehr Natronpflanzen sind, so konnte auch nur Natronsalpeter daraus hervorgehen, der jedoch noch immer so viel Kali enthält, als dem Kaliumgehalt des Meeres und der darin lebenden Tange entspricht, was aber erst bei Raffinerie des Natronsalpeters im Grossen deutlicher, ja centnerweise, hervortritt.

Nach dem oben Gesagten ist daher auch nur wenig Aussicht vorhanden, noch ein ähnliches Salpeterlager wie in Peru auch anderwärts auf der Erde wieder zu finden, da nirgends die Bedingungen so günstig zusammentreffen, wie gerade dort. Zum Schlusse sucht der Verf. in genialer Weise das Vorkommen der Boronatrocalcite (siehe *Borsäure* und *Borax*) zu erklären. —

In einer längeren und eingehenden Abhandlung über die süd-amerikanischen Salpeterlager und deren Entstehung sucht Thiercelin¹⁾ letztere mit dem früheren Vorhandensein von Guanolagern in Verbindung zu bringen.

Das Verfahren bei der Gewinnung des ostindischen Salpeters in Calcutta ist nach H. Grüneberg's²⁾ Mittheilungen folgendes: Die zu dieser Fabrikation bestimmte Salpetererde wird in Calcutta am Rande der Wege, an Plätzen, wo sich Ochsen aufhalten, bei älteren Gemäuern etc. ausgegraben und nach den Läuterungsanstalten zusammengefahren. Hier wird dieselbe in Filtern, welche aus Lette gestampft sind und 1,8 Meter Durchmesser bei 1 Meter Höhe haben, ausgelaugt. Die Salpetererde wird zu diesem Behufe in jenen Filtern fest eingetreten, dann mit Wasser eingeweicht und nach Maceration einiger Stunden mit frischem Wasser abgesüsst. Die erhaltene Lauge fliesst in unter den Auslaugegefässen befindliche Bassins, ebenfalls aus Lette gestampft, und wird aus diesen in den Siedekessel übergeführt, um hier bis zur Krystallhaut eingedampft zu werden. Die Krystallisation geht in flachen Gefässen vor sich; die erhaltene, sehr unreine Salzmasse wird den Läutern (*Refiners*) verkauft. Die Producenten, welche den ersten rohen Salpeter erzeugen, sind sämmtlich Eingeborene und gehören der Volksklasse der Novnabs an; die Refiners sind zum Theil intelligentere Eingeborene, zum Theil Europäer. Einige derselben stellen sich ihren Rohstoff auch selbst dar, und zwar in erheblich grösseren Quantitäten, als die oben genannten kleineren Producenten.

1) Thiercelin, Bullet. de la soc. chim, 1868 Janvier p. 32.

2) Durch gütige Mittheilung von Herrn Dr. H. Grüneberg (Vergl. ferner Polyt. Centralbl. 1868 p. 971).

Die Ausbeutung der Salpetererde durch diese Refiners, von denen im Tirhoot die bedeutendsten sind, ist auch eine vollkommener als diejenige der kleineren Producenten. Tirhoot kauft die Salpetererde in ungeheuren Massen an und lässt dieselbe während der Regenzeit unter Schuppen bringen. Während der heissen Jahreszeit dagegen wird die Masse im Freien aufgekarrt und oft umgesetzt, um der Luft, Wärme und Feuchtigkeit eine möglichst energische Einwirkung zu gestatten. Der Zweck dabei wird der sein, die Kalisilicate zu zerlegen und die an Kalk gebundene Salpetersäure an Kali zu übertragen; man nennt diese Operation die Fermentation. Die Raffinirung des unreinen, sehr rohen Salpeters wird nach bekannten Principien vollführt. Die Organisation der Salpetersausbeutung ist folgende: Jedes Dorf in dem District Tirhoot hat seine Salpeter erzeugende Stellen, für welche die Eigenthümer der Regierung einen bestimmten jährlichen Betrag zahlen. Die Eigenthümer verpachten diese Stellen an die Novuhs, ebenfalls gegen jährlichen Miethzins, welcher im Verhältniss zur Grösse des Dorfes steht, aber etwa um $\frac{1}{3}$ die Summe übersteigt, welche die Eigenthümer der Regierung zahlen. Die Novuhs sind eine sehr arbeitsame Volksklasse. Ihre Hauptbeschäftigung während der sieben heissen Monate ist die Produktion des rohen Salpeters; sie waren und sind noch sehr gedrückt von den Eigenthümern. Als im Jahre 1851 die Nachfrage nach Salpeter sehr gross war, erhöhten jene Eigenthümer den Pachtzins um 100 Proc. und haben seit jener Zeit sich noch nicht entschliessen können, selbst nach Creirung eines Ausfuhrzolles von 2 Rupien per Maund, und nachdem die Nachfrage bedeutend nachgelassen hat, diesen Pachtzins zu ermässigen. Viele der Novuhs gaben darauf die Produktion von Rohsalpeter auf, und diejenigen, welche fortfuhren, fingen an, den Rohsalpeter mit fremden Stoffen zu verfälschen, weil andernfalls der Preis, welchen ihnen die Refiners zahlten (und dieser Preis ist durch den Preis des Calcutta-Marktes bestimmt) nicht ausgereicht haben würde, die Kosten der Produktion zu decken. So sind die Refiners wieder abhängig von den ersten Producenten. An eine Erschöpfung des Salpeters ist vorläufig nicht zu denken, da derselbe sich jedes Jahr in der trocknen Jahreszeit von Neuem erzeugt. Die Salpeterbildung wird so lange andauern, als der Kaligehalt der Erde es zulässt.

Nach den neuerdings von Palmer¹⁾ gegebenen Aufklärungen geht die Salpeterbildung in Ostindien nur in der Nähe

1) Palmer, Journ. Chem. Soc. (2) VI p. 318; Chemic. News 1868 No. 449 p. 4; Monit. scientif. 1868 p. 804; Journ. für prakt. Chemie CV p. 297.

von Dörfern vor sich und ist die Folge die Verwesung der Abfälle. So wie die Dörfer von den Bewohnern verlassen werden, hört auch die Salpeterbildung auf. In den neu angelegten Dörfern Indiens, wo der Dünger sorgfältig gesammelt wird, ist von freiwilliger Salpeterbildung keine Rede mehr, dagegen mischt man diese Abfälle mit kalkhaltiger Erde und stellt auf diese Weise künstliche Salpeterhaufen her, die auf Salpeter verwerthet werden.

In den nordwestlichen Provinzen Ostindiens macht es eine Kaste (die Sorawallahs) zu ihrem Lebensberufe, Salpeter zu sammeln und denselben theils zu localem Gebrauch (Frostmischungen), theils für den Export zu verkaufen. Der Sorawallah geht rings um das Dorf und prüft die schmalen oberflächlichen Abzugskanäle, welche aus Oeffnungen in dem Erdwall herauskommen, der gewöhnlich die Wohnungen und Kuhställe der Eingeborenen umgiebt. Wenn er einen dünnen schleierähnlichen krystallinischen Fleck an oder auf dem schwarzen Rand jener kleinen Abzugskanäle entdeckt, so weiss er, dass an oder nahe unter der Oberfläche der ganzen Umgebung viel Salpeter vorhanden ist, und dann schabt er eine ganz dünne Oberflächenschicht ab und trägt sie zu seinem Manufacturplatz. Hier laugt er in irdenen Gefässen die Erde mit Wasser oder auch mit Mutterlauge früherer Operationen aus, giesst die gesättigte Lösung in unglasirte flache Thonschaalen und lässt sie im heissen Wind und Sonnenstrahlen verdunsten. Die angeschossenen Salpeterkrystalle werden ein- oder zweimal umkrystallisirt, die Mutterlauge weiter verdampft und daraus Kochsalz gewonnen. Von Woche zu Woche, von Jahr zu Jahr, ja von Generation zu Generation sammelt der Sorawallah an derselben Stelle, und die Erzeugung von Salpeter findet stets statt, so lange der Ort bewohnt ist, auch in abnehmender Menge noch einige Jahre, nachdem er verlassen ist. Der Zwischenraum zwischen jeder neuen Sammlung wechselt je nach verschiedenen Localitäten und Jahreszeiten zwischen 1, 7, 10 und mehr Tagen.

Der Salpeter findet sich in den von den Gehirgsketten am weitesten entfernten Ebenen am reichlichsten. Hier besteht der Boden aus einem sehr gleichförmigen Alluvium oder Flusssand, welcher bis auf 200 Fuss Tiefe nur hier und da mit dünnen Thonlagern (ehemaligen Flussbetten) und noch seltner mit sogenannten Kunkurs durchsetzt ist. Diese sind zerreibliche steinige Knoten, aus Sand, mit einer Hülle von kohlensaurem Kalk umgeben, bestehend; sie enthalten 15—70 Proc. kohlen sauren Kalk. Die Betten des Kunkur liegen in horizontaler Fläche 1—20 Fuss tief, sind 6 Zoll bis 4 Fuss dick, 1—4 Yard breit und erstrecken sich von 1 bis mehrere Meilen Länge. Nur wo diese Lager sich finden, und wo das Niveau der natürlichen

Gewässer 20—40 Fuss unter der Bodenoberfläche steht, ist reichlich Salpeter vorhanden. In dem Salpeter erzeugenden Indien fällt 8 Monate des Jahres kein Regen, in den anderen 4 Monaten herrschen tropische Gewitterstürme abwechselnd mit sengender Sonne. Der herabstürzende Regen schwemmt die Oberflächenschicht der Erde meist in benachbarte Ströme, aber etwas zieht sich in verschiedene Erdtiefe hinab, um nachher durch die Sonne wieder mit dem von ihm Gelösten an die Oberfläche zu kommen. Die grössere Menge Salpeter sammelt man in der Regenzeit, obwol in dieser sehr viel fortgewaschen werden muss. Diese Theile Indiens sind dichter bevölkert als England. Die Dörfer sind gross und bestehen fast nur aus Erdhütten, umgeben von einem Erdwall, der in der Regel die Wohnungen einer ganzen Familie (Onkel, Tanten sammt Zubehör) einschliesst. Die einzigen Abzugskanäle sind die oben erwähnten, und die einzigen darin abziehenden Flüssigkeiten sind Harn und das wenige überschüssige Wasser, was zum Trinken oder Küchengebrauch ins Haus gebracht war. Alles was gewaschen werden muss, bringt man zu einem benachbarten Fluss; aller gröbere Abgang wird in ein, schon beim Bau des Hauses angelegtes Erdloch geworfen. Excrementenverunreinigung kommt nicht vor, denn alle Familienglieder gehen täglich in der Morgendämmerung in die Gebüsche oder auf das Feld und düngen daselbst ihr Land, nur der Harn des übrigen Tages geht in den kleinen offenen Abzugskanal; Kuhdünger wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und zum Brennen benutzt. Die Abzugskanäle münden auf einem kleinen offenen Platz, wo die Flüssigkeit sich verbreitet und schnell von der Sonne aufgetrocknet wird. Hier wird auch die tägliche Holzasche hingeworfen; die Abgänge von der Pflanzennahrung dieses Volks verschlingen gierig die Hunde, Raben oder ihr eigenes Vieh. Es ist also nur der Harnstoff, welcher unter Mitwirkung des Kalks und Klimas die reichliche Salpeterausbente liefert. Das zuerst entstandene Kalknitrat wird wahrscheinlich durch die Potasche umgesetzt und das gebildete Kalisalz durch Verdunstung an die Oberfläche gesogen. Das Kochsalz kommt wol ebenfalls aus dem Harn.

Der Verf. schliesst mit den Worten: Es giebt keine bekannte andere Quelle des Salpeters (d. h. wohl in den Ebenen Indiens, d. Red.). Derselbe wird nur in und um bevölkerten Dörfern gefunden und an demselben Ort, so lange dieselben bewohnt bleiben. Der Bildungsprocess des Salpeters wird mit Erfolg in einigen indischen Gefängnissen nachgeahmt, wo man, um die Kosten der Fortschaffung des Harnes zu ersparen, einen Erdplatz zur Aufnahme desselben ausgespart hat. Man wirft Kalk und Holzasche darauf und der gewonnene Salpeter deckt die Gewinnungskosten.

A. Fröhde¹⁾ hat in einer längeren Abhandlung seine Ansichten über den Einfluss ausgesprochen, welchen das in der Luft enthaltene salpetrigsaure Ammoniak auf die Verwitterung des Bodens (die Zersetzung der Silicate darin), auf die Pflanzenernährung und auf andere Vorgänge hat.

Nach R. Böttger²⁾ findet sich fast in allen Sorten von Kalisalpeter, der aus Chilisalpeter mittelst Chlorkalium gewonnen wurde, eine nicht unerhebliche Menge salpetrigsauren Kalis.

Ausser den Chlorverbindungen haben besonders die salpetersauren Salze (also auch der Chilisalpeter) die Fähigkeit, in die Rübe zu gehen; dieselben krystallisiren mit dem Zucker gleichzeitig aus, unter Umständen in erstaunlicher Menge. So enthält (nach O. Cordel)³⁾ der Zucker einer ungarischen Fabrik, welche ihre Rüben auf sogenanntem Salpeterboden (einem Boden, welcher bei günstiger Witterung den vorhandenen Salpeter so auswittern lässt, dass man ihn durch Zusammenfegen gewinnen kann) baut, 23 $\frac{1}{2}$ Proc. Kalisalpeter. Mit einem glimmenden Span berührt, versischt dieser Zucker wie Schiesspulver.

Tissandier⁴⁾ untersuchte mehrere Sorten von käuflichem Natronsalpeter. Es fanden sich darin in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Wasser	0,98	1,11	1,42	1,68
Unlösliches	0,07	0,12	0,16	0,15
Chlornatrium	0,99	1,10	1,41	1,60
Natronsulfat	0,18	0,20	0,22	0,25
Natronnitrat	97,78	97,47	96,79	96,32
	100,00	100,00	100,00	100,00

Eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen wird bei der überhandnehmenden Fabrikation des Kalisalpeters aus Natronsalpeter täglich mehr Bedürfniss. C. Nöllner⁵⁾ hat für die Salpeteruntersuchung eine Methode, auf der Zufliesslichkeit des Natronsalpeters beruhend, in etwas modificirter Form empfoh-

1) A. Fröhde, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 46—55.

2) R. Böttger, Jahresbericht der physikal. Gesellschaft in Frankfurt a/M. 1866/67 p. 16; Polyt. Notizbl. 1868 p. 272; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 515; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1336.

3) O. Cordel, Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirthschaft. Aschersleben 1868 p. 46.

4) Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 980.

5) Jahresbericht 1867 p. 241.

len. Das Verfahren ist aber weder fördernd, noch sehr genau. Plan Rett machte auf die Anwendung von doppeltweinsäurem Natron aufmerksam. Ein Verfahren auf diesem Reagens beruhend, ist übrigens schon von F. Mohr in seinem Handbuch der Titiranalyse mitgetheilt worden ¹⁾. P. Bolley ²⁾ liess die Grundlage dieser Reaktion etwas genauer untersuchen. Die Herren Gladisz und Baló aus Miklos, Ungarn, führten die Versuche aus. Das Reagens wurde bereitet aus einer bei gewöhnlicher Temperatur möglichst gesättigten Weinsäurelösung, die in zwei gleiche Theile getheilt zur Hälfte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann wieder gemischt wurde. Es wurde ferner eine Lösung von 50 Grm. reinem Kalisalpeter in 500 Kubik-Centimeter destillirtem Wasser dargestellt. Die unten angegebenen Volumina beider Lösungen wurden gemischt, geschüttelt, etwa 24 Stunden sich überlassen, dann wurde der ausgeschiedene Weinstein auf einem Filter gesammelt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand gegläht, in Salzsäure gelöst, mit Weingeist und Platinchlorid versetzt und unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln das gebildete Kaliumplatinosalz zur Bestimmung des Kalis gebraucht.

- I. 10 Kubikcentim. Salpeterlösung mit 20 Kubikcent. des Reagens ergab
0,024 Gr. Pt = 2,5 Proc. des angewandten Salpeters.
0,023 Gr. Pt = 2,35 " "
- II. 10 Kubikcent. Salpeterlösung mit 30 Kubikcent. des Reagens ergab
0,018 Gr. Pt = 1,80 Proc. des angewandten Salpeters.
0,0182 Gr. Pt = 1,82 " "
- III. 10 Kubikcentim. Salpeterlösung mit 50 Kubikcentim. Reagens ergab
0,010 Pt = 1,1 Proc. des Salpeters.
- IV. 5 Kubikcentim. Salpeterlösung mit 50 Kubikcentim. Reagens ergab
nach 48stündigem Stehen der Mischung von Weingeist, Chlorplatin und Chloralkalimetallisierung (? die Red.) keinen Niederschlag.

Man sieht hieraus, dass sich die Schärfe der Reaktion erhöhen lässt durch Vermehrung des doppeltweinsäuren Natrons. Nicht dass es in den Mischungen mit geringerer Menge des Reagens an diesen gefehlt hätte, um allen Salpeter in Weinstein zu verwandeln. Der Grund des Verhaltens ist, dass der Weinstein in Wasser und in Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppeltweinsäurem Natron. Eine bei gegebener Temperatur gesättigte Weinsteinlösung giebt, wie Gladisz fand, alsbald einen Niederschlag, wenn ihr von der gesättigten Lösung des doppeltweinsäuren Natrons etwas zugesetzt

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 171; Monit. scient. 1869 p. 39.

2) Vergl. ferner Th. Becker's Methode der Kalibestimmung mit Hülfe von Weinstein; Jahresbericht 1867 p. 237.

wird. Wenn man nach Obigem im Stande ist, das Kali so vollständig zu fällen, als es für die meisten technischen Bestimmungen nöthig erscheint, so bleibt immerhin eine Schwierigkeit, — die, in dem Weinsteinniederschlag das anhängende Natronbitartrat zu entfernen oder dessen Menge genau zu bestimmen. Welches hierzu der beste Weg sein wird, bleibt weitem Versuchen vorbehalten.

H. Grüneberg¹⁾ theilt über den Salpeterexport von Calcutta folgende Notizen mit:

1862		Eng- land	Nord- Amerika	Andere Plätze
Januar	Tons	1238	—	—
Februar	"	2088	988	—
März	"	1377	1623	426
April	"	1118	370	231
Mai	"	2358	827	207
Juni	"	2161	597	82
Juli	"	2317	746	22
August	"	2353	665	108
September	"	1627	638	54
October	"	1331	344	6
November	"	2138	1539	81
December	"	1011	542	156
Tons		21117	8884	1373

1863		Eng- land	Nord- Amerika	Andere Plätze
Januar	Tons	1167	662	181
Februar	"	846	869	330
März	"	1153	154	346
April	"	1489	645	678
Mai	"	1657	961	129
Juni	"	1513	—	323
Juli	"	1242	—	28
August	"	1433	239	854
September	"	1293	161	595
October	"	1829	151	182
November	"	1828	672	75
December	"	1690	220	68
Tons		17140	4734	3789

1) Originalmittheilung, unterm 15. Mai 1868 eingesendet.

1864		Eng- land	Nord- Amerika	Andere Plätze
Januar	Tons	1372	580	125
Februar	"	1222	1157	329
März	"	1554	967	141
April	"	107	576	27
Mai	"	573	83	267
Juni	"	896	812	675
Juli	"	686	314	699
August	"	428	167	970
September	"	396	—	110
October	"	75	—	123
November	"	687	—	121
December	"	880	200	401
Tons		8876	4856	3988 ¹⁾

1 Bazar Maund — 40 sihirs à 16 Chittaks — $75\frac{1}{2}$ Pfund Zollgewicht.
 1 Compagn. Rupie — 16 Annas à 12 Pice — 20 Sgr, 5 Pf.

Schiesspulver.

Neuerdings wird von England aus Reveley's ²⁾ weisses Schiesspulver als gefahrlos in der Herstellung und Handhabung, gleich wirksam und billiger als gewöhnliches Schiesspulver empfohlen. Dasselbe besteht aus 48 Gewichtsthln. chloresurem Kali, 29 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 23 Thln. Rohrzucker. Von wem es erfunden sei, könne nicht angegeben werden (es ist bekanntlich von Augendre ³⁾ im J. 1849 erfunden und 1861 von J. J. Pohl ⁴⁾ untersucht worden, der fast genau die obige Zusammensetzung als die beste bezeichnete ⁵⁾, d. Red.); seit 10 Jahren werde es von Henry W. Reveley in Reading, Bakerstreet, fortwährend fabricirt und mit bestem Erfolg verwendet. Seine Wurfkraft sei wenigstens um $\frac{1}{2}$ grösser als die des gewöhnlichen Schiesspulvers und es gebe bei der Verbrennung keinen Rauch; es sei leicht sehr gleichmässig in allen seinen Eigenschaften herzustellen und es sei bisher nicht der geringste Unfall damit vorgekommen. Bei der Fabrikation wird das Blutlaugensalz durch Erwärmen entwässert, die einzelnen Bestandtheile werden

1) Vorstehende Mittheilungen, welche für den Salpetermarkt Deutschlands, überhaupt für die Fabrikation des künstlichen Salpeters aus Kalisalzen und Chilisalpeter ein gewisses Interesse haben, verdanke ich dem Hause Robert u. Charriol in Calcutta.

Dr. H. Grüneberg.

Den 13. Mai 1868.

2) H. W. Reveley, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 347.

3) Jahresbericht 1860 p. 209.

4) Jahresbericht 1861 p. 227.

5) Vergl. ferner Jahresbericht 1861 p. 230; 1862 p. 278.

für sich zu ganz feinem Pulver gemahlen und dann durch ein konisches Sieb innig gemischt, aber nicht zusammengerieben. Das Pulver kann nicht granulirt werden und es ist dies als ein Vortheil anzusehen, da gerade das Körnen in den Pulverfabriken die meisten Unfälle mit sich bringt; ein Nachtheil ist damit nicht verbunden, da das Pulver stets in Patronen verwendet wird. Eine Unannehmlichkeit ist allenfalls die, dass dasselbe seinem äussern Ansehen nach leicht mit anderen Substanzen verwechselt werden kann. Seine Verwendung erfolgt ganz in derselben Weise wie die des gewöhnlichen Schiesspulvers. Der Preis beträgt 86 Sh. pro Ctr., da seine Kraft aber wenigstens $\frac{1}{3}$ grösser ist als die des gewöhnlichen Schiesspulvers, so würde sich der Preis für ein Quantum, das gleich wirksam ist wie ein Centner des letztern, auf ca. 60 Sh. = 20 Thlr. (und damit, wie oben angegeben, billiger als Schiesspulver?) stellen.

F. Hahn ¹⁾ (in London) liess sich (für England) ein Schiesspulver von folgender Zusammensetzung patentiren: 367,5 Gewichtstheile. chlorsaures Kali, 168,8 Theile. dreifach Schwefelantimon, 18 Theile. Kohle und 46 Theile. Wallrath. Als Vorzug seines Pulvers hebt der Erfinder hervor, dass dasselbe ohne Gefahr einer Explosion transportirt werden könne, wenn das chlorsaure Kali erst beim Gebrauch den anderen Bestandtheilen (im Verhältniss von 46 : 29) zugesetzt werde.

G. A. Neumeyer ²⁾ (aus Taucha), dessen Schiess- und Sprengpulver wegen seiner Eigenschaft, nur unter Druck zu explodiren, Aufsehen machte ³⁾, liess sich neuerdings in England folgendes Verfahren zur Darstellung seines Sprengpulvers patentiren. 72 Gewichtstheile Salpeter werden mit 18 Th. auf gewöhnliche Weise dargestellten Holzkohle und 10 Th. Schwefelblumen in einen verschliessbaren Cylinder von Holz oder Kupfer etc. gebracht, in dem sich eine Welle mit einer Anzahl radialer Arme dreht. Hier wird das Gemenge unter Zusatz von ca. 40 Gewichtsprocent Wasser etwa 14 Minuten durch Drehung der Welle durcheinander gemischt; dann wird die Masse aus dem Cylinder genommen und getrocknet, worauf sie, ohne gekörnt zu werden, gebrauchsfertig ist. Beim Entzünden in einem nicht begrenzten Raum soll solches Pulver einen bedeutenden Rückstand, in einem begrenzten Raum entzündet, dagegen viel weniger Rückstand lassen als gewöhnliches Sprengpulver.

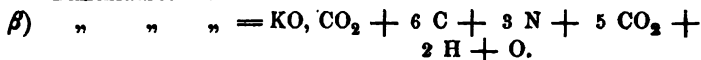
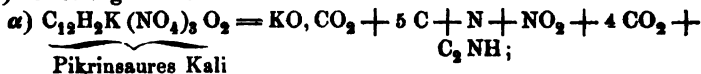
Einer Anwendung in der Pyrotechnik scheint das pikrinsäure

1) F. Hahn, Bull. de la soc. chim. 1868 Mai p. 407; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 48.

2) Deutsche Industriezeit. 1867 p. 448.

3) Jahresbericht 1866 p. 233.

Kali fähig, nachdem dasselbe seit einiger Zeit in der chemischen Fabrik von Casthelaz in Paris massenhaft dargestellt wird. Désignolles¹⁾, welcher bei der Bereitung des Schiesspulvers den Salpeter durch Kalipikrat ersetzen will, sah bei der Explosion des pikrinsauren Kalis verschiedene Produkte sich bilden, je nachdem die Entzündung in freier Luft (α) oder unter Druck, wie in einem Geschütze (β) vor sich geht. Es bilden sich in beiden Fällen:



Bei der Bereitung des Minenpulver mengt man das pikrinsaure Kali mit Kalisalpeter, zu Geschütz- und Gewehrpulver wird ausserdem noch Kohle gesetzt. Für Gewehrpulver werden 20 Proc., für Geschützpulver 8—15 Proc. pikrinsaures Kali angewendet. Ausserdem dient das genannte Salz in England und in Nordamerika in grosser Menge zum Füllen der Bomben, die zum Durchschlagen der Schiffspanzerplatten bestimmt sind. Wenn diese Bomben gegen die Platten antreffen, so setzt sich die grosse in ihnen angesammelte lebendige Kraft in Wärme aus, durch welche die Kugel sofort bis zum Rothglühen erhitzt und das pikrinsaure Kali unter Explosion zersetzt wird.

Nach Désignolles und Casthelaz²⁾ lassen sich prächtige farbige Flammen mit pikrinsaurem Ammoniak erhalten und zwar aus folgenden Mischungen:

<i>Gelb</i>	{	Pikrins. Ammoniak	50
		" Eisenoxydul	50
<i>Grün</i>	{	Pikrins. Ammoniak	48
		Salpeters. Baryt	52
<i>Roth</i>	{	Pikrins. Ammoniak	54
		Salpeters. Strontian	46

Ueber das Verhalten der Pikrinsäure zu übermangansaurem Kali hat R. Böttger³⁾ Versuche angestellt. Mengt man *sehr vorsichtig* 1 Th. Pikrinsäure mit 2 Th. staubtrockenem feingepulvertem übermangansaurem Kali, so erhält man ein Gemisch, welches bei Berührung mit einem glimmenden Holzspan, desgleichen bei Benetzung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, unter

1) Monit. scientif. 1868 p. 711.

2) Désignolles u. Casthelaz, Monit. scientif. 1868 p. 712.

3) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868 p. 288; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 418.

Ausstrahlung eines blendend weissen Lichtes rasch abbrennt. Durch einen mässig stark geführten Schlag von Eisen auf Eisen detonirt das Gemisch mit grosser Leichtigkeit.

Als Zündsatz für elektrische Zünder eignet sich, nach Abel¹⁾, wenn die Zündung der Patrone durch den magnet-elektrischen Inductionsfunken geschehen soll, am besten eine innige Mischung aus Phosphorkupfer und chlorsaurem Kali, diesem Satz wird zur Erhöhung seiner elektrischen Leitungsfähigkeit etwas pulverisirter Koks beigemischt.

P. le Boulengé²⁾ beschreibt einen Apparat, mittelst dessen die Flugdauer der Geschosse bestimmt werden kann³⁾. Er nennt ihn elektrische Klepsydra⁴⁾.

Borsäure und borsaure Salze.

Im Anschluss an seine Arbeit über die *Entstehung der Salpeterlager in Peru*⁵⁾ sucht C. Nöllner⁶⁾ auch das Vorkommen der Boronatrocalcite in jenen Salpeterlagern zu erklären. Der Verf. sagt, dass das Vorhandensein dieser Borate nicht überraschen könne, wenn man seine Ansicht adoptirt, dass die südamerikanischen Salpeterlager ihren Natrongehalt dem Meerwasser, ihren Stickstoffgehalt den Seetangen verdanken, denn noch überall, wo Seewasser durch Verdunsten zu grossen Salzlagern Veranlassung gab, finden sich auch borsäure Verbindungen, wie in Segeberg und Lüneburg die Boracite, in Stassfurt die Stassfurtite, in Salzseen Tibets und Californiens der Tinkal etc., ja selbst in der von dem Verf. geleiteten Salpeterfabrik tritt bei Verarbeitung des Chilisalpeters mit Stassfurter Chlorkalium in der Mutterlauge ein schwer lösliches krystallisirtes borsaures Salz auf, wie der Verf. bereits vor zwei Jahren nachgewiesen hat⁷⁾. Es muss daher die Borsäure in geringer Menge schon im Seewasser enthalten sein; aber erst beim Eindampfen grösserer Massen scheidet sich neben

1) Abel, Les Mondes XV p. 275; Dingl. Journ. CLXXXVI p. 419; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 85.

2) P. le Boulengé, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 470.

3) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 237.

4) So genannt nach den Wasseruhren (κλεψύδρον) der Alten. Vergl. R. Wagner, Handbuch der Technologie, 1866 I p. 632.

5) Jahresbericht 1868 p. 290.

6) C. Nöllner, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 463; Polyt. Centralblatt 1868 p. 600.

7) Jahresbericht 1866 p. 229.

Kochsalz, Gyps etc. auch die den Lokalverhältnissen entsprechende borsaure Verbindung mit aus. Man hat also nicht nöthig, wie Bischof¹⁾, Hillinger u. A., zur Verflüchtigung der Borsäure durch vulkanische heisse Wasserdämpfe seine Zuflucht zu nehmen; denn bei Bildung der Salpeterlager möchte nur Seewasser mit seinen darin lebenden Tangen und Luft, aber nichts weniger als Feuer thätig gewesen sein. (Der Verf. nimmt hier die Gelegenheit wahr, auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, bei deren Unbekanntschaft leicht unnütze Streitigkeiten hervorgerufen werden könnten. Es kommt nämlich in den Werkstätten der Techniker, wie in der Werkstatt der grossen Natur häufig vor, dass die beim Verdampfen aus einer Lösung ausgeschiedenen verschiedenen Salze nicht immer nach dem Grade ihrer Löslichkeit, wie man glauben sollte, sich geordnet finden, sondern dass in den zerfliesslichsten Salzen ein schwer lösliches eingeschlossen ist, und umgekehrt. Es geschieht nämlich sehr häufig, dass erst bei einer gewissen Concentration in Fabriken bei einem gewissen Siedepunkt, die chemische Vereinigung oder Umlagerung stattfindet, so dass z. B. in einer Salpeterfabrik es vorkommen kann, dass aus den zerfliesslichen Salzen der Mutterlauge mit einem Male ein sehr schwer lösliches krystallisirtes borsaures Salz sich abscheidet und aus den Mutterlaugen des rohen Natronsalpeters krystallisirt, ganz zuletzt aber aus der jodhaltigen Mutterlauge mit einem Male nur Kalisalpeter, während doch bei einem Gemenge von reinem Kali mit Natronsalpeter nur Kalisalpeter zuerst auskrystallisirt. Ebenso enthalten die aus den concentrirten Lösungen zerfliesslicher Salze sich abscheidenden Krystalle meist gar kein oder weniger Krystallwasser, als die aus reiner Lösung desselben Salzes sich bildenden, woraus auch wieder folgt, dass im Winter häufig Krystalle mit grösserem Wassergehalt erhalten werden können, als in der Sommerwärme, bei welcher die Laugen viel concentrirter eingedampft werden müssen, wenn sie krystallisiren sollen. Es kann nach dem oben Gesagten auch nicht mehr auffallen, wenn man in dem einen Salzbergwerke nur Gypskrystalle mit 2 Atomen Wasser findet, weil die Abscheidung aus mehr reiner Lösung stattfand, während ein anderes Salzbergwerk nur wasserleeren Anhydrit enthält, sobald die Abscheidung aus einer concentrirteren Lösung von Chlormalcium, Chlormagnesium etc. geschah.)

J. Walker²⁾ (zu Pisagua in Peru) analysirte sieben verschied-

1) Hier irrt der Herr Verfasser. G. Bischof sagt in seinem Lehrbuche der Geologie, Bonn 1868 2. Auflage Bd. II p. 277 ausdrücklich: „Das Vorkommen des Boracits im Gyps und im Steinsalz lässt keine andere Erklärung als seinen Ursprung aus dem Meere zu.“ D. Redakt.

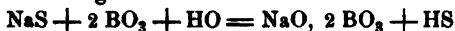
2) J. Walker, Chemical News 1868 No. 465 p. 203.

dene Proben von Tiza (Boronatrocalcit)¹⁾ ausgesuchter Sorte. Es fanden sich darin

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Borsäure . . .	41,30	41,50	31,42	24,93	39,25	8,42	30,87
Kieselsäure . .	—	—	—	2,40	—	—	—
Kalk	7,40	12,90	11,33	12,72	13,76	2,46	9,90
Natron	11,90	4,50	4,90	—	2,64	1,20	5,18
Chlornatrium . .	0,70	0,70	1,40	0,95	3,15	37,10	0,45
Natronsulfat . .	0,50	4,10	2,15	11,13	7,30	26,12	0,60
Kalksulfat . . .	—	—	—	14,57	—	—	—
Sand u. Unlösliches	0,60	1,50	19,70	3,80	3,70	16,90	26,80
Wasser	37,60	34,80	29,10	29,50	30,20	7,80	26,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Verf. sieht sich nicht veranlasst, aus diesen Ergebnissen eine Formel zu deduciren.

Jean²⁾ macht den Vorschlag, Borax darzustellen durch Zersetzen einer Lösung von Schwefelnatrium mit Borsäure:



Der entweichende Schwefelwasserstoff soll, wie es gewöhnlich bei derartigen nicht realisirbaren Vorschlägen lautet, verbrannt und auf Schwefelsäure oder auf Schwefel verarbeitet werden.

Daubrée³⁾ giebt in den Juryberichten schätzbare Mittheilungen über die Borsäure und die Borate und deren Vorkommen in Mittelitalien, Californien etc. Ueber die toskanische Borsäure bringen statistische Notizen die *Italie économique*⁴⁾ und ferner W. P. Jervis⁵⁾.

Magnesiapräparate.

F. Michels⁶⁾ schildert die Verarbeitung des Kieserit's in Stassfurt (im Anschlusse an seine Entwicklungsgeschichte der dortigen chemischen Industrie)⁷⁾. Die Verwendung der Kieserite zur Glaubersalzfabrikation hat in neuerer Zeit in Stassfurt um so mehr verloren, als man seit drei Jahren (zuerst und hauptsächlich in den Fabriken von Vorster & Grüneberg) begonnen hat, die schwefel-

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 238; 1862 p. 320; 1866 p. 251; 1867 p. 249.

2) Jean, Annal. du Génie civil, 1868 p. 534; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 336; Dingl. Journ. CXV p. 75.

3) Rapports du Jury international, Paris 1868 V p. 226.

4) L'Italie Économique, Florence 1867 p. 243.

5) W. P. Jervis, The mineral resources of Central Italy. London 1867 p. 28.

6) F. Michels, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 XII Lieferung 9 p. 320; Polyt. Centralbl. 1869 p. 52.

7) D. Jahresbericht p. 276.

saure Magnesia der Rückstände zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und von krystallisirtem Bittersalz zu verarbeiten. Während man zur Fabrikation von Glaubersalz nur die alten Rückstände verwenden konnte, bei denen der Kieserit durch allmälige Wasseraufnahme löslich geworden ist, dienen zur Bittersalzfabrikation die „frischen“ Rückstände, wie sie bei der Chlorkaliumfabrikation abfallen. Der Kieserit hat die Eigenschaft, dass er in frischem Zustande in kaltem Wasser fast unlöslich ist, aber unter Wasser in ein feines Pulver zerfällt. Wirft man nun diese „frischen“ Rückstände auf ein feines Sieb unter Zuströmen von Wasser, so löst sich Steinsalz auf, der Kieserit zerfällt und das feine Kieseritmehl geht durch die Maschen des Siebes, während der grösste Theil des Anhydrites mit dem ungelösten Steinsalz auf dem Siebe zurückbleibt. Lässt man nun das feine Kieseritmehl unter einem Strome von kaltem Wasser durch eine lange Rinne fließen, so setzt sich zuerst der schwere Anhydrit ab, dann erst Kieserit, während ein feiner, etwas Boracit enthaltender Thonschlamm durch das Wasser mit fortgerissen wird. Nachdem sämtliches Wasser abgeflossen ist, wird das Kieseritmehl mit möglichster Rücklassung des Anhydrites in etwas konische hölzerne Formen gethan und erhärtet zu einer steinharten cementartigen Masse, indem die schwefelsaure Magnesia theilweise Wasser aufnimmt, krystallisirt und dabei das Kieseritmehl zusammenkittet. Das Erhärten geschieht unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, ein Zeichen, dass eine chemische Verbindung des Wassers stattfindet. Die so erhaltenen „Kieseritsteine“ geben geglüht und gemahlen eine schwefelsaure Magnesia von 80 bis 90 Proc. mit nur 1 bis 2 Proc. Kochsalz und bilden im rohen Zustande das Material für die Bittersalzfabrikation. Die möglichst verwitterten, d. h. durch Liegen an der Luft und Aufnahme von Wasser löslicher gewordenen Steine löst man in eisernen mit Siebböden versehenen Kesseln unter Einstömen von freiem Dampfe auf. Die Laugen werden in Holzbottichen geklärt und geben beim Erkalten in flachen eisernen Gefässen reichliche Anschüsse von siebenfach gewässerter schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz). Man wäscht die feinnadeligen Krystalle mit reinem Wasser zur Entfernung der Mutterlauge und bringt dies gut abgetropfte Salz in eine mit Dampf geheizte Trockenstube. Die Temperatur in derselben darf 30° C. nicht übersteigen, da sonst die Krystalle verwittern und an Ansehen verlieren. In dieser Weise werden jetzt jährlich ca. 50,000 bis 60,000 Ctr. krystallisirtes Bittersalz in Stassfurt hergestellt. Der grösste Theil dieses Bittersalzes geht nach England, wo es zur Appretur leichter baumwollener Gewebe verwendet wird. In neuester Zeit hat man die schwefelsaure Magnesia zur Scheidung der Säfte in der Rübenzuckerfabrikation angewendet (Verfahren von Morgenstern), und auch in anderen Zweigen der Technik scheint sich allmählig für

dies in Stassfurt in sehr grossen Mengen herzustellende Material Verwendung zu finden. Die schwefelsaure Magnesia, welche bis dahin in der Technik nicht in solchen Massen und zu so billigem Preise geliefert werden konnte, verdient die Beachtung der Technik in hohem Grade.

In Stassfurt selbst wird der gereinigte Kieserit — die rohe schwefelsaure Magnesia — noch zur Darstellung von schwefelsaurem Kali mittelst Chlorkalium angewendet. Diese Fabrikation, welche mannigfaltige Schwierigkeiten darbietet, geschieht nur in einer Fabrik (Vorster & Grüneberg) nach einem patentirten Verfahren. Nach Auffindung des Kainites (1865)¹⁾ im anhaltinischen Werke wurde dieses Material vorwiegend zur Gewinnung von schwefelsaurem Kali und reiner schwefelsaurer Kali-Magnesia (Schoenit, Pikromerit, $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$) verwendet. Das im Grossen geförderte Material ist innig mit Steinsalz durchwachsen, so dass das in den Fabriken verarbeitete Kainitsalz nicht mehr als 22 bis 25 Proc. schwefelsaures Kali neben 25 bis 30 Proc. Steinsalz enthält, wodurch die Verarbeitung sehr umständlich wird. Das gewonnene schwefelsaure Kali wird zum Theil zur Fabrikation von Potasche durch Schmelzen mit Kalk und Kohle wie beim Sodaprocess verwendet (Vorster & Grüneberg), theils ebenso wie die schwefelsaure Kalimagnesia an die Landwirthschaft abgegeben (Vorster & Grüneberg; Fr. Müller; H. Douglas).

Ebenso wie die schwefelsaure Magnesia ging auch im Anfange der Stassfurter Fabrikation das in den Abraumsalzen enthaltene Chlormagnesium nutzlos verloren, indem man es in die durch Stassfurt fliessende Bode abführte. Dasselbe findet jetzt schon mehrfache Anwendung in der Technik und wird sicher, da es ebenfalls billig und in sehr bedeutenden Quantitäten geliefert werden kann, sich zu noch ausgedehnterer Verwendung fähig erweisen. Es wird bis jetzt benutzt: zum Schlichten baumwollener Gewebe (Patent von J. Townsend 1866), zur Desinfektion von Schmutzwässern nach dem Verfahren von Süvern, zur Darstellung eines Magnesiacementes nach Sorel; es ist ein sehr gutes Feuerlöschmittel und wurde zweckmässig verwendet zum Tränken von Holz in feuefgefährlichen Gebäuden (Mühlen etc.); auch zur Fabrikation künstlicher Steine mittelst Sand und Wasserglas ist es vorgeschlagen, sowie zum Besprengen von Strassen, um dieselbe feucht zu erhalten. Man stellt das Chlormagnesium dar, indem man die bei dem Chlorkalium erwähnten letzten Mutterlaugen nochmals bis ca. 40° B. eindampft. Es krystallisirt alsdann beim Erkalten in grossen Massen sechsfach gewässertes Chlormagnesium ($\text{MgCl} + 6 \text{HO}$) heraus, welches in dieser krystallisirten

1) Jahresbericht 1865 p. 297 u. 306; 1868 p. 281.

Form oder theilweise entwässert in den Handel gebracht wird. Die geringe Menge Mutterlauge, eine dickflüssige gelbbraune Flüssigkeit, enthält alles Brom, welches in den Abraumsalzen enthalten war, und dient zur Gewinnung desselben. Man zersetzt diese Lauge, welche 0,3 bis 0,5 Proc. Brom enthält, in einem Sandsteinapparate mittelst der äquivalenten Menge Braunstein und Schwefelsäure unter direkter Einleitung von Dampf, ähnlich wie bei der Chlorbereitung aus Kochsalz. Es beginnt sehr bald eine lebhafte Entwicklung von rothen Dämpfen, welche durch ein in einem Kühlfasse liegendes Bleirohr streichend, leicht condensirt werden und als flüssiges Brom in vorgeschlagene Woulff'sche Flaschen überfließen. Dieses stets noch etwas unreine Brom wird zu seiner Reinigung nochmals in gläsernen Retorten, welche in einem eisernen mit Dampf geheizten Sandbade liegen, destillirt. Bei dem verhältnissmässig geringen Verbräuche des Broms in der Technik hat diese Fabrikation nur eine untergeordnete Bedeutung behalten und ist auch nur in zwei Fabriken (Frank und Vorster & Grüneberg) betrieben worden. Sollte die Technik grössere Mengen Brom erfordern, so können in Stassfurt beträchtliche Quantitäten geliefert werden. Auch Bromsalze werden in einer Fabrik dargestellt (A. Frank). Erwähnt zu werden verdient noch, dass auch die Mutterlaugen der Kainitsalze Brom enthalten. Von erheblicher Bedeutung für die Zukunft Stassfurt's ist die Fabrikation der Düngesalze, über die der Verf. eingehende Mittheilungen macht, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

H. Grüneberg¹⁾ (in Kalk bei Cöln) beschäftigt sich mit dem nämlichen Gegenstande und macht auf die schwefelsaure Magnesia aus dem Stassfurter Kieserit²⁾ aufmerksam. Von diesem Salze enthält das Abraumsalz etwa 16 Proc. Diese schwefelsaure Magnesia wurde bis zum Jahre 1863 von sämmtlichen Chlorkalium-Fabriken Stassfurts vernachlässigt; sie wurde mit den übrigen Abfallsalzen (Kochsalz, Anhydrit etc.) auf die Halden geworfen. Zu gedachter Zeit, als die Firma Vorster und Grüneberg zu Stassfurt begann, sich mit der Darstellung des schwefelsauren Kalis aus den Abraumsalzen zu beschäftigen, musste man vor Allem darauf bedacht sein, die zu dieser Fabrikation erforderliche schwefelsaure Magnesia rein darzustellen; und zwar musste dieselbe aus dem Haufwerk einer ganzen Reihe von fremden Salzen, mit denen sie im Abraumsalz so zu sagen verwachsen vorkommt, isolirt werden; der Verf. erreichte seinen Zweck nach einem unten zu beschreibenden Verfahren, welches auf

1) H. Grüneberg, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 238; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1170; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 600.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 253.

die Eigenschaft des Kieserits ($\text{MgO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$) — der Form in welcher die schwefelsaure Magnesia vorkommt — begründet ist, in kaltem Wasser sehr schwer löslich zu sein und darin durch Auflösung des die feinen Kieserit-Theilchen zusammenkittenden Kochsalzes zu einem feinen stärkeblartigen Produkt zu zerfallen. Das schwefelsaure Magnesia enthaltende Material wurde behufs Abscheidung des Kieserits in Macerationsbottichen auf feinen Sieben in Wasser gehängt; das Wasser löst daraus die löslichen Salze: Kochsalz, Chlorkalium, Carnallit, Chlorcalcium etc. und bildet mit denselben eine Lauge, während der in kaltem Wasser und zumal in der sich bildenden Kochsalzlauge fast unlösliche Kieserit durch die Maschen des Siebes auf den Boden der Macerationsgefäße fällt. Hier erstarrt derselbe nach einiger Zeit, indem sich ein Theil der schwefelsauren Magnesia in Bittersalz mit 7 Aeq. Wasser verwandelt, zu einer steinharten Masse, als welche er dann nach Ablassen der Lauge aus den Gefäßen entfernt werden kann. Die so erhaltene schwefelsaure Magnesia ist ziemlich rein, und enthält nur ungefähr 8 Proc. Kochsalz. Auf den Sieben bleiben grössere Kochsalzstücke und Anhydrit, sowie sonstige erdige Unreinigkeiten zurück. Später sind diese einfachen Apparate verbessert worden, indem dieselben mit Schlammcanälen verbunden wurden, in welche der unter den Sieben abgesetzte, noch nicht erhärtete Kieserit periodisch abgeschlämmt und hierdurch in noch reinerer Form erhalten wird.

In der ersten Zeit diente zur Darstellung des gereinigten Kieserits nur das kieseritreiche und kalifreie Material, welches bei der vom Verf. eingeführten mechanischen Separation des Abraumsalzes erhalten wird; später wurden hierfür die Rückstände der Chlorkalium-Fabrikation verwendet, welche nach dem Auskochen des Carnallits in den Lösegefäßen verbleiben und noch den grössten Theil des ursprünglich im Abraumsalze enthaltenen Kieserits enthalten.

Die schwefelsaure Magnesia, wie sie nach obigem Verfahren gewonnen wird, stellt eine harte Salzmasse dar, welche für die Darstellung von schwefelsaurem Kali, sowie behufs Umwandlung in Bittersalz heiss gelöst und in letzterem Falle krystallisirt wird, wie dies von oben genannter Firma in grossem Umfange geschieht. Die gereinigte schwefelsaure Magnesia ist aber für gewisse Industriezweige auch zu verwenden, ohne dass sie krystallisirt wird; es genügt, dieselbe zu calciniren und zu mahlen; und in der That findet auch diese calcinirte gemahlene schwefelsaure Magnesia, welche sich nunmehr in warmem Wasser leicht löst, bereits eine umfassende Verwendung. Die englische Baumwoll-Industrie ist es, welche sich derselben zur Appretur der Gewebe mit Vorliebe bemächtigt hat. Es ist nicht zweifelhaft dass die schwefelsaure Magnesia Stassfurts diejenige, welche bisher aus Magnesit oder Dolomit mittelst Schwefelsäure dargestellt wurde,

mit der Zeit vollständig verdrängen und daher auch hinsichtlich der schwefelsauren Magnesia dereinst Stassfurt den Weltmarkt beherrschen wird. Für verschiedene Industrien, z. B. für die obengenannte Baumwoll-Industrie, für das neue Zuckersaft-Scheideverfahren von Morgenstern¹⁾, für das Tessié'sche Bleichverfahren²⁾, für die Landwirthschaft, ja selbst für die Telegraphie zur Herstellung constanter Batterien, ist sie bereits von hohem Interesse und zweifelsohne wird sich für dieses vorzügliche Material (eine schwefelsaure Magnesia von 80 — 90 Proc.) noch manche andere nutzenbringende Verwendung finden. Das Material wird von Vorster und Grüneberg in Stassfurt verhältnissmässig sehr wohlfeil abgegeben und ist in sehr bedeutenden Quantitäten zu liefern; nehmen wir an, es würden aus dem Abraumsalze 5 Proc. calcinirter schwefelsaurer Magnesia gewonnen, so können monatlich bei einer Production von 200,000 Ctr. Abraumsalzen, wie sie beide Werke, das preussische und anhaltinische Salzwerk jetzt aufzuweisen haben, 10,000 Ctr., jährlich also 120,000 Ctr. schwefelsaure Magnesia dargestellt werden. Es ist hiermit ein neuer Erwerbszweig der Stassfurter Industriellen geschaffen, welche bereits anfangen, ihre alten Haldensalze zu lösen und abzuschlämmen. Hoffen wir, dass die chemische Industrie sich dieses neuen Schatzes bald und energisch bemächtige, wie sie es mit den Kalisalzen gethan hat.

A. C. Oudemans³⁾ bestimmte die Dichten der Lösung von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia, $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$. Es wurden erhalten

<i>Procenle an krystall. Salze.</i>	<i>Dichte.</i>	<i>Procenle an krystall. Salze.</i>	<i>Dichte.</i>
5	1,024	25	1,128
6	1,029	28	1,145
7	1,034	30	1,156
8	1,039	35	1,185
9	1,044	36	1,190
10	1,049	38	1,202
15	1,075	39	1,208
20	1,101	40	1,214

Für Chlormagnesium, $\text{MgCl} + 6 \text{HO}$ wurden folgende Zahlen erhalten

1) Das Magnesiumsulfat dient zum Entkalken und Klären des Zuckersaftes ($\text{CaO}, \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + \text{MgO}, \text{SO}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_{11} + \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}$; die Magnesia nimmt bei ihrer Abscheidung einen Theil der färbenden Substanzen des Saftes mit). d. Red.

2) Jahresbericht 1866 p. 601; 1867 p. 652.

3) A. C. Oudemans, Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 419.

<i>Procente.</i>	<i>Dichte.</i>	<i>Procente.</i>	<i>Dichte.</i>
5	1,019	30	1,123
10	1,039	35	1,145
15	1,059	40	1,167
20	1,080	45	1,190
25	1,101	48	1,204

Das Magnesit von Frankenstein in Schlesien (mit 49,40 Proc. Kohlensäure) führt gegenwärtig im Handel den Namen Hagulvit.

Ultramarin.

W. Stein¹⁾ macht gelegentlich einer Abhandlung über die Bereitung von Ultramarinpapier²⁾ einige Bemerkungen über die Constitution des Ultramarins³⁾. Er nimmt an, dass im Ultramarin Aluminiumsulfuret sei⁴⁾. Fremy⁵⁾ hat gefunden, dass sich Schwefelaluminium bildet, wenn Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht wird. Bei Verarbeitung derjenigen Ultramarinmischungen, in denen Schwefel und Kohle vorkommt, ist demnach die Möglichkeit zu seiner Bildung gegeben. Verarbeitet man dagegen Mischungen, welche Glaubersalz und Kohle ohne Schwefel oder schon fertiges Schwefelnatrium enthalten (wie es ursprünglich Ch. G. Gmelin that), so lässt sich die Entstehung von Schwefelaluminium durch Austausch der Bestandtheile zwischen Thonerde und Schwefelnatrium ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NaS} = \text{Al}_2\text{S}_3 + 3\text{NaO}$) denken. Versuche, welche der Verf. vorläufig nur vor dem Löthrohre oder in kleinen Tiegeln angestellt habe, liessen in der That erkennen, dass es nicht schwierig ist, durch Zusammenschmelzen von Porcellanerde oder Thonerde und Schwefelnatrium Schwefelaluminium zu bilden. Besonders leicht aber geht dies von statten, wenn man der Mischung Cyankalium zugiebt. Wahrscheinlich geht nun das Schwefelaluminium mit dem Schwefelnatrium eine Verbindung ein, wie z. B. das Schwefeleisen mit dem Schwefel-

1) W. Stein, Polyt. Centralbl. 1868 p. 192; Chem. Centralbl. 1868 p. 133; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 172; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 599.

2) Jahresbericht 1867 p. 271.

3) Jahresbericht 1856 p. 119, 121; 1859 p. 215; 1860 p. 243; 1861 p. 238.

4) Vergleiche die von mir bereits im Jahre 1855 — Jahresbericht 1855 p. 117 — ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Ultramarins, wobei ich ebenfalls von dem Schwefelaluminium ausgehe. Es ist wol keinem Zweifel unterworfen, dass der Schwefelkohlenstoff, dessen Vorhandensein bei Beginn des Brandes der Mischung durch den Geruch wahrzunehmen ist, in der Ultramarinbildung eine wichtige Rolle spielt. R. Wgr.

5) Jahresbericht 1858 p. 1.

kalium; es bildet sich ein ungefärbtes Sulfosalz. Durch Oxydiren, Chloriren oder Zuführung von schwefliger Säure geht wahrscheinlich das Schwefelnatrium ganz oder theilweise in unterschwefligsaures Salz über, und das dunkelfarbige Schwefelaluminium wird frei, welches dem Ultramarin seine Farbe giebt. Da indessen diese Hypothese mit einigen Beobachtungen Ritter's noch nicht in Einklang zu bringen ist, so beschränkt sich der Verf. darauf, sie hier nur zu erwähnen, indem er die Bemerkung beifügt, dass, wenn sie richtig wäre, die Unzersetzbarkeit des im Ultramarin enthaltenen Sulfuretes durch neutralen Alaun selbstverständlich sein würde.

H. Grüneberg¹⁾ macht Mittheilungen über das in der Ultramarinfabrik in Kaiserslautern angewendete Fabrikationsverfahren (deren Zuverlässigkeit dahin gestellt sei! d. Red.). Thon, Schwefel und Soda werden auf das Feinste gemahlen und geschlämmt, dann gemischt, gemahlen, nochmals geschlämmt, getrocknet und hernach in Muffelöfen gebracht. Die Muffeln haben etwa 3 Fuss (0,94 Meter) Breite, 6 Fuss (1,88 Meter) Länge und $2\frac{1}{2}$ Fuss (0,78 Meter) Höhe. Das Feuer streicht zuerst unter der Muffel hin und dann durch dieselbe. Eine solche Muffel wird etwa drei Wochen lang in Rothglühhitze erhalten, während welcher Zeit das Ultramarin in die verschiedensten Nüancen der Färbung übergeht. Schliesslich wird es aus den Muffeln ausgebrochen, gemahlen und geschlämmt, dann mit Lenzin (Alabastergyps. Soll wol heissen Thon oder Kaolin? d. Red.) gemischt und gebrannt, wodurch es in den verschiedenen Nüancen der blauen Farbe darstellbar ist. Die Fabrik in Kaiserslautern fabricirt täglich ca. 60 Ctr. Ultramarin.

Auch Kunheim²⁾ in seinem Berichte über die Chemikalien auf der Pariser Ausstellung verbreitet sich über das Verfahren in Kaiserslautern und über die Ultramarinfabrikation im Allgemeinen.

H. Hanstein³⁾ (in Darmstadt) sucht die in der Ultramarinlauge befindliche Schwefelsäure auszunutzen. Die Flüssigkeit, durch welche Ultramarin ausgewaschen wird, enthält neben geringen Mengen Schwefelnatrium, Kochsalz etc. hauptsächlich schwefelsaures Natron. Früher wurde die Lauge an manchen Orten zur Gewinnung von Glaubersalz eingedampft; dies ist aber, als nicht lohnend, wol überall eingestellt worden. Gleichwol geht dadurch eine

1) H. Grüneberg, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 p. 471; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 515; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1466.

2) Berichte über die Allgemeine Ausstellung in Paris im Jahre 1867. Berlin 1868 p. 349.

3) H. Hanstein, Hessisches Gewerbebl. 1868 p. 122; Dingl. Journ. CLXXVIII p. 341; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 215.

grosse Menge Schwefelsäure in Form des schwefelsauren Salzes verloren und giebt der Gehalt an solchem, wie bekannt, vielfach Veranlassung zu Klagen über Verunreinigung der Bäche. Der Verf. macht nun darauf aufmerksam, dass die Ultramarinfabriken Blanc fixe, namentlich *en pâte*, verbrauchen und von auswärts beziehen, während sie solches unmittelbar erzeugen können. Blanc fixe wird bekanntlich dargestellt durch Fällung einer Lösung von Chlorbarium mittelst Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen. Der Gesamtgehalt der Lauge wird also verwerthet, wenn ihr Chlorbarium so lange zugesetzt wird, als noch Trübung entsteht. Der Niederschlag ist schwer, setzt sich leicht ab und wenn das Blanc fixe von dem blauen Tone frei sein soll, so fällt man zunächst nur einen Theil aus, mit welchem sich das suspendirte Ultramarin absetzt. Was die Mengen anlangt, welche auf diese Art gewonnen werden können, so weiss jeder Fabrikant, dass der weitaus grösste Theil der Soda, welche er verarbeitet, in Form schwefelsauren Salzes in der Lauge ausgewaschen wird. Durch die Fällung wird die Lauge farblos; sie enthält dann hauptsächlich Kochsalz und es werden die Beschwerden über Verunreinigung von Bach- und Flusswasser wegfallen.

W. Stein¹⁾ macht weitere Mittheilungen über sein Ultramarinpapier²⁾. Bei der geringen Wichtigkeit des Gegenstandes möge es genügen, kurz die Darstellung dieses Papiers zu beschreiben. Man kann dasselbe leicht erhalten, wenn man Ultramarin, mit einem passenden Klebmittel angerührt, auf Papier mit Hilfe eines breiten Haarpinsels gleichförmig aufträgt. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit, und deshalb kann man nur ungeleimtes Papier benutzen, da auf geleimtem die gleichmässige Vertheilung schwierig ist. Bei der Wahl des Klebmittels hat man darauf zu sehen, dass dasselbe die Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeiten nicht wesentlich verlangsamt, noch selbst durch Säuerung eine allmälige Zersetzung des Ultramarins veranlasst. Nach verschiedenen Versuchen ist Verf. bei Carrageenschleim stehen geblieben, wie man ihn durch Abkochung von 1 Th. Carrageen mit 30 bis 40 Th. Wasser erhält. Das erforderliche Verhältniss zwischen Ultramarin und Schleim findet man leicht, und man kann durch Abänderung desselben, aber auch schon durch die Art des Aufstreichens sich ein dunkleres oder blasseres Papier herstellen. Das fertige Papier trocknet man an der Luft oder in künstlicher Wärme und schneidet es in Stücke, wie Lakmuspapier.

1) W. Stein, Polyt. Centralbl. 1868 p. 190; Chem. Centralbl. 1868 p. 126.

2) Jahresbericht 1867 p. 271.

Barytpräparate.

Langsdorf¹⁾ zu Thal-Itter giebt bei Gelegenheit der Schilderung eines Verfahrens der Auslaugung kalkhaltiger oxydierter Kupfererze mittelst kohlensaurem Ammoniak eine Anleitung zur Darstellung des Schwefelbariums im Grossen (zu hydrometallurgischen Zwecken). Er sagt, um das Schwefelbarium in guter Qualität zu erhalten, sei es nöthig, den fein gepulverten Schwerspath mit Theer zu mengen, dann $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes Kohlenpulver zuzusetzen und die Masse zwei Mal in einem Flammenofen zu brennen. Der erste Brand bewirkt, dass sich jedes Partikelchen Schwerspath mit einer festen Kohlenstoffkruste überzieht; bei dem zweiten Brande, welcher 4—6 Stunden dauern muss, geht die Reduktion des Schwerspathes vor sich.

Die Verwendung des Aetzbaryts in der Zuckerfabrikation²⁾ liessen sich von neuem L. Pierre und R. Massy³⁾ (für Frankreich) patentiren.

Alaun und Aluminate.

Die Alaunfabrikation aus den Alaunsteinen Ungarn's ist unseres Wissens noch nirgends beschrieben worden. Nur in der Industrie-Statistik der österreichischen Monarchie vom Jahre 1861⁴⁾ findet sich folgende Notiz: „Alaunstein, welcher ausser den zur Bildung des schwefelsauren Thones erforderlichen Mineralien auch das zur Bildung des Doppelsalzes (Alaun) nöthige Alkali enthält, findet sich in vorzüglich zur Alaun-Erzeugung geeigneter Qualität und massenhafter Menge im Beregher Comitae Ungarn's, namentlich in dem Bereghszászzer Gebirgszuge. Die raue zackenartige Beschaffenheit und die Härte dieses durch Steinbruchbetrieb gewonnenen Gesteines machen es sehr brauchbar zu Mühlsteinen. Die Abfälle werden geröstet, verwittern an der Luft, werden ausgelaugt und liefern ohne weiteren Beisatz beim Abdampfen einen reinen Kali-Alaun. Die auf diese Verarbeitung des Aluminates basirten Fabriken zu Kolcsin, Kovaszó, Derczen, Déda und Muzzaly erzeugten im Jahre 1858 nahezu 8000 Zolcentner Kali-Alaun.“ Eine ausführliche Schilderung der ungari-

1) Langsdorf, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem preussischen Staate 1868 p. 142; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1507.

2) Jahresbericht 1855 p. 110; 1863 p. 336 u. 452.

3) L. Pierre u. R. Massy, Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie im Zollverein 1867 p. 85; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 358.

4) Industrie-Statistik der österreichischen Monarchie; Wien 1861 p. 87.

schen Alaunfabrikation von J. Blumenwitz¹⁾, wie sie in der Herrschaft Munkács betrieben wird, ist deshalb von grossem Interesse. Wir geben aus dieser Beschreibung folgenden Auszug. Nach einer Analyse Klaproth's²⁾ enthalten die Alaunsteine von Bereghszász

Schwefelsäure . . .	12,50
Kieselerde . . .	62,25
Thonerde . . .	17,50
Kali . . .	1,00
Wasser . . .	5,00

Die Gewinnung des Alauns aus dem Alaunsteine hat im Allgemeinen nicht mit jenen Schwierigkeiten zu kämpfen, welchen die Erzeugung aus Alaunschiefer, Alaunerde und alauhaltigen Erzen unterworfen ist. Man hat es hier an und für sich mit einem reineren Rohstoffe zu thun, es fehlen ihm viele Bestandtheile, welche in den bezeichneten anderen Alaun-Rohmaterialien dem eigentlichen werthvollen Salze innigst anhängen und schwer von demselben zu trennen sind. Die Alaunerzeugung aus dem Alaunsteine, sei er nun diesem oder jenem Fundorte entnommen, sei das qualitative Verhalten und das quantitative Verhältniss seiner Bestandtheile dieses oder jenes, zerfällt in vorbereitende Operationen, dann wieder in Prozesse, durch welche die eigentliche Alaungewinnung schon erzielt wird und in Vorgänge, welche schliesslich das erhaltene Produkt zu reinigen und demselben noch einen höheren Werth zu geben haben. Man kann die einzelnen Operationen, durch welche Alaun gewonnen wird, wie nachfolgend unterscheiden und classificiren:

1) *Das Glühen, Brennen oder Rösten des rohen Alaunsteines.* Dieses wäre an und für sich eine sehr einfache Operation, doch kann eine verfehlte unrichtige Ausführung für den Erfolg der nachherigen Erzeugung viel schaden. Durch das Glühen des Alaunsteines wird gewissermaassen eine Art Aufschliessung bezweckt, eine Veränderung des Festigkeitszustandes, wodurch der nachfolgende Process der Verwitterung vorbereitet wird. Dazu genügt eine Entziehung des Hydratwassers. Durch das Glühen des Alaunsteines wird das Thonerdehydrat in Thonerde und Wasser zerlegt, welches letztere dampfförmig entweicht. Dies erfolgt nun schon bei einem mässigen Glühen, bei einer Temperatur, welche jener der Rothglühhitze noch sehr ferne liegt. Bei einem unvorsichtigen Glühen, bei einem Erreichen der Rothgluth, würde eine weitere schädliche Zersetzung der Alaunsteinmasse ein-

1) J. Blumenwitz, Die Alaunfabrikation der Herrschaft Munkács in Ungarn. Wien 1868.

2) Vergl. Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847 Bd. II p. 1164.

treten. Es würde eine Zerlegung der schwefelsauren Thonerde in wasserfreie Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser erfolgen. Eine noch stärkere Steigerung des Hitzegrades würde auch eine Zersetzung des schwefelsauren Kali im Alaunsteine zur Folge haben. Es muss demnach als ein Hauptgesetz bei diesem Rösten gelten, die Temperatur nicht so weit vorschreiten zu lassen. Entwicklung der schwefligen Säure, die sich durch die Farbe der Flamme und den eigenthümlichen, scharfen, angreifenden Geruch kennzeichnet, muss sorgfältigst vermieden werden. Ist der Alaunstein im richtigen Verhältnisse gebrannt, so nimmt er bei der nachfolgenden Verwitterung begierig Wasser auf, ist er zu stark geglüht, wie man sagt „todt gebrannt“, so bleibt das zugesetzte Wasser ohne jede Einwirkung auf denselben und geht ein solcher Stein für die Alaunerzeugung gänzlich verloren. Dieses Glühen der Alaunsteine geschieht in kreisrunden, gegen Oben sich etwas verengenden schachtförmigen Oefen, ähnlich jenen, welche gewöhnlich zum Kalkbrennen verwendet werden. Diese Oefen haben eine Höhe von 6 Fuss, vom Roste an gerechnet, einen oberen Durchmesser von 5 Fuss und einen Füllungsraum von circa 95 Kubikfuss, und fassen von rohem ungebranntem Stein ungefähr 85 bis 100 Ctr. Der innere Mantel derselben ist mit ausgezeichnet hartem feuerbeständigem Sandstein ausgelegt und der Feuerrost von schmalen, eben solchen Steinen gebildet. Behufs des Brennens werden ziemlich grosse Steinstücke von circa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Kubikfuss angewendet, damit im Ofen der gehörige Zug nicht gehindert werde. Ueber den Rost wird von den grössten Steinen ein kleines Tonnengewölbe gebaut und dann der Ofen vollauf angefüllt. Da wie erwähnt, ziemlich grosse Steine verwendet werden und ein allzu starkes Glühen vorsichtigst vermieden werden muss, so ist es nicht möglich, mit einmaligem Brennen die ganze Füllung eines Ofens durch und durch vollkommen geröstet zu erhalten. Es werden jene dem Feuer näher liegenden Steine mehr von der Einwirkung desselben getroffen als die entfernteren, es werden auch, namentlich bei grösseren Steinen, die äusseren Theile derselben mehr angegriffen und geglüht als der innere Antheil, welcher oft auch ganz ungebrannt bleibt. Es wird demnach nach Auskühlung der Ofenfüllung eine Sortirung nothwendig, um nicht gebrannte Steine von den vollkommen geglühten Steinen zu trennen. Der gänzlich geröstete Stein ist bedeutend leichter und poröser, so dass eine Unterscheidung nicht schwierig ist. Ebenso wird ein einfaches Aufwerfen auf den Steinboden der Ofensohle genügen, um die gebrannten Antheile eines Steines von den ungebrannten zu trennen. Die sonach nicht oder bloss unvollständig geglühten Steine werden nun weiters wieder mit rohen Steinen gemeinschaftlich einem neuen Brennen unterworfen. Man kann annehmen, dass vollkommen gebrannter Stein

vom Gewichte des rohen um 30 bis 35 Proc. differire. Da jedoch bei der praktischen Ausführung grössere oder geringere Massen ungeglüht zurückbleiben, so erhält man von einer Ofenfüllung roher Steine nur ungefähr 40 bis 50 Proc. zur Verwitterung reifer Steine. Die Dauer einer Glühung beträgt 6 bis 8 Stunden und ist von verschiedenen Umständen abhängig. Es wird ungefähr hierzu $\frac{1}{2}$ Klafter Sachuhiges eichenen Brennholz benöthigt, und dürfte im Allgemeinen für je einen Centner rohen Alaunsteines nach vollkommener Glühung ein Brennstoffaufwand von 18 bis 22 Pfd. lufttrockenen Holzes beansprucht werden.

2) *Die Verwitterung des gerösteten Alaunsteines.* Hierdurch wird eine Fortsetzung der durch das Glühen theilweise erreichten Aufschliessung bezweckt; die Steinmasse geht in einen Zustand über, welcher die Aufnahme der bereits löslich gewordenen Alaunbestandtheile vom Wasser vollkommen möglich macht. Die Verwitterung geschieht in freiem Raume und werden behufs derselben die vollkommen geglühten Steine in grosse 3 bis 4 Fuss hohe Haufen in warmer Jahreszeit niedrigerer, in kälterer höher aufgeschichtet. Alle Potenzen, welche auf jede chemische Zersetzung Einfluss nehmen, als: Wärme, Berührung mit der atmosphärischen Luft und angemessene Feuchtigkeit wirken auch auf den Verlauf der Verwitterung befördernd oder hemmend ein. Die beste Zeit für diese Zersetzung ist jedenfalls die Frühjahrs- oder Herbstzeit, da in diesen Wärme und Feuchtigkeit zumeist im richtigen Maasse vorhanden sind. Bei abgänglichem Regen müssen natürlich die Haufen fleissig begossen werden. In ungefähr 6 bis 8 Wochen ist gewöhnlich der meiste Theil der gesammten Steinmasse vollkommen zerfallen, da auch nicht alle Steine gleichförmig diesen Process durchmachen und namentlich bei grösseren Steinkörpern bis ins Innere derselben die Zersetzung nicht reicht. Demnach wird es ebenfalls wieder nöthig, bevor die Masse zur Auslaugung gelangt, eine Sortirung vorzunehmen und die vollkommen verwitterten von den unangegriffenen oder nur theilweise zersetzten Steinen zu trennen. Der bedeutende Unterschied in dem Festigkeitszustande dieser Massen erleichtert ebenfalls auch sehr diese Scheidung. Die minder oder gar nicht verwitterten Steine werden wieder von Neuem der Zersetzung überlassen, bis sie endlich auch vollkommen zerfallen sind.

3) *Die Auslaugung der verwitterten Steinmasse.* Zu diesem Behufe werden nur die gänzlich zerfallenen, vollkommen weichen Steinmassen verwendet, welche beim schwachen Drucke der Hand eine milchige, ätzende Flüssigkeit ergeben. Das Auslaugen geschieht im eigentlichen Manipulationsraume, einem gut geschlossenen Gebäude. Die Extrahirung durch siedend heisses Wasser wird in schmalen nur 18 Zoll tiefen, dagegen 3 Klafter langen Gefässen, vielmehr Rinnen

vorgenommen. In jedes dieser Gefässe kommen ungefähr 3 bis 4 Kubikfuss verwitterte Masse und darauf 4 bis 5 Eimer Lösungswasser; das Gemenge wird ungefähr eine halbe Stunde lang mit Krücken tüchtig herumgerührt und ist in dieser Zeit alles Lösliche in der Steinmasse vom Wasser aufgenommen worden; die unlöslichen Bestandtheile lagern sich am Boden des Gefässes ab und wird dann die schwache, milchig weisse Lauge in eigene Sammelgefässe abgelassen. Dieselbe soll ungefähr eine Concentration von 6 bis 8 Graden B. bei dieser höheren Temperatur besitzen. Die unlöslichen Bestandtheile, welche die Kieselerde und thonige Rückstände der Alaunsteine sind, haben keinen anderen Werth, als ein Material zu feuerfesten Ziegeln und gewöhnlichen Thonwaaren zu liefern. In all den Alaunwerken des Beregher Comitates bilden dieselben förmlich kleine Berge ohne jede Verwendung; vielleicht dass die Zukunft deren bringt!

4) *Die Klärung der Rohlauge.* Diese so erzielte Lauge enthält nun, nebst allem Löslichen aus dem Alaunsteine, noch viele mechanisch in derselben herum schwimmende thonige Bestandtheile, welche sich jedoch nach einiger Zeit in den Sammelreservoirs ablagern und die Rohlauge entsprechend geklärt zurücklassen. Die so erhaltene, ziemlich reine Lauge hat nach dem Aërometer von Baumé dann gewöhnlich eine Concentration von 10 bis 12 Graden bei der Normaltemperatur von 14 Graden R. Eine etwas schwächere wie auch eine unbedeutend stärkere Lauge ist von keiner Bedeutung für die nachherige Erzeugung und die guten Resultate derselben. Die so theilweise geklärte Lauge wird nun nach einigen Stunden in grosse in die Erde vertiefte Reservoirs abgelassen, um einer nachrückenden frischen Lauge Platz zu machen und findet auch dort noch nach längerer Zeit eine Absonderung der thonigen Rückstände statt. Diese Ablagerung geschieht nicht nur auf den Böden, sondern auch an den Seitentheilen der Reservoirs und stellen diese Niederschläge und Ansätze feste weisse thonige Massen dar, welche mit Wasser angerührt, gerne zum Anstrich der Mauern und auch des Holzes gebraucht werden, da dieser Rückstand hierzu vorzügliche Eigenschaften besitzt und namentlich das Holz vor Fäulniss und auch zum Theil vor Verbrennen schützt, indem er eine Art feuerfesten Ueberzuges auf demselben hervorbringt. Im Alaunwerke Pusta-Kerepec dienen zur Aufbewahrung und Klärung dieser Rohlauge 4 Reservoirs mit 480 Eimer und 2 in die Erde vertiefte Cisternen mit ca. 2000 Eimer Fassungsraum; es bilden sich in diesen letzteren oft thonige Niederschläge von 2 bis 3 Fuss Mächtigkeit, welche zumeist nur nach Beendigung einer Campagne entfernt werden. Da nur immer die oberen Schichten der dort befindlichen Lauge abgeschöpft werden, so klärt sich die Rohlauge in denselben und wird demnach siedewürdig.

5) *Die Concentration der geklärten Rohlauge.* Das Einkochen der siedewürdigen Lauge geschieht in zwei grossen kupfernen Pfannen, welche je 170 Eimer Lauge fassen können. Der Betrieb wird immer derart geleitet, dass in einer Pfanne das Kochen nahezu beendigt ist, während die andere mit frischer Lauge gefüllt wird. Behufs besserer Ausnützung des Brennstoffes wird die Lauge in einer eigenen Pfanne vorgewärmt; die Heizflamme bestreicht vor ihrem Entweichen in den Schornstein dieselbe und erwärmt die dort befindliche Lauge auf ca. 80 bis 40° B. Während des Kochens wird immer frische Lauge aus dieser ca. 100 Eimer fassenden Pfanne zugezogen, bis, nachdem die Kochpfanne gänzlich gefüllt ist, der Zufluss eingestellt und die Lauge auf die Endconcentration von ca. 80° R. in heissem Zustande, was bei der Normaltemperatur von 14° R. ca. 88° ergibt, gebracht wird. Das Kochen überhaupt geschieht nicht rapid, sondern mit mässiger Steigerung des Hitzgrades durch längere Zeit hindurch, damit auch hier sich noch Niederschläge in den Pfannen bilden und zur Reinigung der Alaunlauge beigetragen werden könne. Es lagert sich ebenfalls am Boden der Pfannen ein thoniger, jedoch auch schon alaunhaltiger Satz ab, welcher, um das Produkt nicht zu verlieren, nochmals in die Auslauggefässe gebracht wird, um mit den verwitterten Massen von Neuem ausgelaugt zu werden. Die nun erhaltene, vollständig klare Lauge, welche in grösseren Massen einen leichten Stich ins Gelbliche zeigt, ist nun in einem Zustande, dass die eigentliche Bildung des Alaunkrystalles erfolgen kann, sie wird demnach direct von den Kochpfannen in hölzerne kleine Gefässe abgelassen, in welchen diese Krystallisation vor sich geht.

6) *Die erste Krystallisation.* Die kleinen hölzernen Bottiche für diesen Process fassen ungefähr 12 Eimer Lauge, sind rund, gegen oben erweitert mit 42 Zoll Durchmesser und 36 Zoll Höhe. Zum Behufe einer besseren Krystallisation, eines leichteren Anschliessens wird in der Mitte ein senkrechter Stab angebracht, damit die Krystalle auch hier einen Anhaltspunkt erhalten. Die Krystallisation erfolgt sogleich und ist ungefähr in 3 bis 4 Tagen, je nach der Jahreszeit und der dadurch bedingten Wärme des Locals beendigt. Die Krystalle schießen an den Gefässwänden zu einer 3 bis 5 Zoll dicken Rinde an, eben so in der Mitte des Bottichs 2 bis 3 Zoll um den Stab herum. Weiter bildet sich am Boden der Bottiche eine Krystallmasse, aus minder reinen, ganz kleinen kubischen bräunlichen Krystallen bestehend, welche den geringen Farbstoff der concentrirten Lauge aufgenommen haben. In der Mitte dieser Krystallmassen sammelt sich eine Mutterlauge von ca. 15° B. im abgekühlten Zustande an und zwar sind für je einen Bottich ungefähr 4 bis 5 Eimer davon zu rechnen. Diese Lauge enthält noch Alaunbestandtheile in sich, welche

nach längerer Ruhe in ziemlich reinen Krystallen anschliessen. Zu diesem Behufe werden diese Laugenpartien in einem grossen, in die Erde vertieften Reservoir vereinigt und nach einiger Zeit die abgelagerten Alaunkrystalle gesammelt. Die nach dieser Krystallisation sich ergebende Mutterlauge, welche ziemlich grün gefärbt ist, wird schon als werthlos behandelt. Von 12 Eimern concentrirter Lauge erhält man ungefähr 700 Pfund dieses Produktes der ersten Krystallisation in trockenem Zustande. Diese Krystalle sind wol schon ziemlich hell, doch noch nicht von jener Schärfe und Weisse, welche man im Handel von diesem Produkte wünscht; es wird daher noch eine Reinigung, eine Raffinirung nothwendig, um jene Eigenschaften vollkommen zu erreichen. Zu diesem Behufe werden diese Krystalle nochmals mit Wasser aufgelöst und geschmolzen.

7) *Das Löthern und Raffiniren des Produktes der ersten Krystallisation.* Hierzu dienen zwei gusseiserne flache Kessel, in welche 12 bis 13 Eimer Flüssigkeit eingefüllt werden können. In denselben wird nun das Schmelzen der Krystallmasse vorgenommen. Es geschieht allmählig, indem immer proportionale Mengen von Alaun und Wasser eingetragen werden und ersterer durch langsames Erwärmen flüssig gemacht wird. Nachdem der Kessel nun nach und nach sich gefüllt hat, wird das Kochen noch einige Minuten fortgesetzt und die so erhaltene Flüssigkeit mit ebenfalls ca. 30° Concentration wieder in die Gefässe für die zweite Krystallisation gebracht.

8) *Zweite und letzte Krystallisation.* Die Gefässe sind jenen für die erste Krystallisation gleich. Um so viel als möglich Alaunkrystalle zu erhalten, ist schon eine längere Zeit nothwendig, und ist diese Krystallisation meistens binnen 6 bis 8 Tagen beendigt. Das Anschliessen des Alauns geschieht wieder: a) an den Gefässwänden; b) in der Mitte der Bottiche; c) am Boden derselben. Das Produkt der zweiten Krystallisation ergibt schon kräftigere und schärfere Krystalle, oktaëdrischer Form, von ausgezeichneter Weisse, mattem und auch spiegelrundem Glanze.

Die Schichten, in welchen der Alaun angeschossen ist, sind ebenfalls schon mächtiger als die der ersten Krystallisation und betragen 6 bis 8 Zoll. In der Mitte der Bottiche krystallisiren voluminöse Alaummassen, bestehend aus schönen langen Säulen. Am Boden der Gefässe hat sich ebenfalls eine Alaunkruste von 4 bis 6 Zoll Mächtigkeit gebildet. Die genannten Alaunpartien sind von einer 2 bis 3 Zoll starken Decke am oberen Theile des Bottichs eingeschlossen. Im inneren Raume schwimmt eine Mutterlauge von ca. 12 bis 14° Concentration bei ungefähr 14° R. Um nun den in einem Krystallisations-Gefässe befindlichen Alaun zu gewinnen, wird, so wie die ganze Masse gut abgekühlt ist, zuerst die obere Decke abgenommen und

die blossgelegte Lauge, die bei einer vollkommenen Krystallisation für je einen Bottich ca. $3\frac{1}{2}$ bis 4 Eimer betragen kann, entfernt und mit jener von der ersten Krystallisation in dem grossen Sammelgefässe vereinigt. Hierauf wird zur Entfernung der säulenförmigen Krystalle geschritten, dieselben aus dem Gefässe herausgehoben und in das Trockenzimmer gebracht. Um die übrigen Alaunmassen zu gewinnen, wird der ganze Bottich vollkommen gestürzt, so dass der weitere obere Theil am Boden des Locals aufsitzt. Es werden dann die Reife und Dauben des Bottichs abgenommen, so dass die Krystallmasse als abgesetzter hohler Kegel sich darstellt. Die dem Boden und den Wänden des Bottichs zunächst liegenden Alaunschichten sind dunkel gefärbt und von geringerer Festigkeit, beinahe zerreiblich, die zunächst liegende, gering mächtige Partie ist ebenfalls noch dunkel gefärbt, doch schon von der echten Härte des Alauns. Diese Antheile werden abgekratzt und sogar so weit mit Hacken abgehauen, bis das weisse Krystallsalz sichtbar wird. Doch tritt erst nach vollkommenem Trocknen der Alaunmasse die reine Weisse gänzlich heraus, in feuchtem Zustande erscheinen die Krystalle der Seitenstücke immer etwas dunkel gefärbt. Diese unreineren Bestandtheile des zweiten Krystallisations-Produktes werden wieder weiter verarbeitet, entweder von Neuem ausgelaugt, wenn sie stark gefärbt sind, oder blos mit grösserem Wasserzusatz geschmolzen und geläutert. Der zurückbleibende Alaunblock wird nun in grössere Stücke zerschlagen und dieselben in das Trockenzimmer, einer mässig warmen Kammer gebracht, wo sie immerhin noch einige Tage lagern müssen, um durch und durch getrocknet zu sein. Von einem Krystallisations-Gefäss, welches ca. 12 Eimer concentrirter Lauge fasst, erhält man ungefähr 10 bis 12 Centner Alaun in Summa. Nach Abtrennen der unreinen Bestandtheile bleiben blos ca. 9 bis 11 Centner, wovon nur beiläufig der vierte Theil auf die säulenförmigen Krystalle, das übrige Gewichts-Quantum auf die Seiten und Bodentheile entfällt, zurück.

Behufs des Versendens im Handel wird der Alaun in kleine Stücke zerschlagen, es kommt demnach vor, dass ein Theil desselben in ziemlich feinem, sogar griesförmigem Zustande erhalten wird. Das Publikum in Oesterreich, welches Alaun verwendet, liebt im Allgemeinen möglichst grosse Alaunstücke, während in Frankreich und England die besten Alaunsorten in ganz verkleinertem, fast mehl-förmigem Zustande in den Handel gebracht werden und diese Form des Produktes sehr beliebt ist, so dass dort auch Mühlen und Walzen, welche die grossen Alaun-Krystalle zerkleinern und auch gänzlich zermahlen, Einrichtungs-Objecte von Alaun-Fabriken sind. Für den Verkauf sind fast durchgehends kleine Fässchen mit 100 Pfund Netto-Inhalt im Gebrauche.

Von der Produktion des Kryolith, der bei Evigtok in Grönland in einem 80 Fuss mächtigen Lager von ca. 300 Fuss Ausdehnung auftritt und in Europa bekanntlich schon eine namhafte Verwendung zur Fabrikation von Aluminium, Soda, Alaun etc. findet, geht jetzt nach Evan T. Ellis¹⁾ ein grosser Theil nach den Vereinigten Staaten, wo die „*Pennsylvania Salt Comp.*“ im Jahr 1867 160,000 Ctr. verarbeitet haben soll. Diese Gesellschaft stellt Aetznatron auf bekannte Weise so dar, dass Kryolith mit Kalk erhitzt wird, wobei sich Fluorcalcium und Thonerdenatron bildet. In letztere, in Wasser lösliche Verbindung wird Kohlensäure eingeleitet, wobei sich einerseits kohlensaures Natron und anderseits Thonerde bildet, welche letztere sich niederschlägt. Das kohlensaure Natron wird auf gewöhnliche Weise durch Kalk in Aetznatron übergeführt. Die Thonerde wird zu schwefelsaurer Thonerde verarbeitet, die, weil eisenfrei, sehr geschätzt wird. Neuerdings stellt in Philadelphia eine Gesellschaft „*Hot Cast Porcelain Comp.*“ durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kryolith mit 2 — 4 Thln. reiner Kieselsäure ein Glas dar, das sich in Formen pressen, poliren und zu den verschiedensten gewerblichen und künstlerischen Zwecken, namentlich auch zu chemischen Geräthschaften verwenden lassen soll. Dieses Glas soll ca. 10 — 20 Proc. theurer als gewöhnliches Flintglas zu stehen kommen²⁾.

Kalium-Aluminiumfluorid, welches bei der Darstellung von Soda aus Kryolith in grosser Menge als Abfall erhalten wird, wird nach A. L. Fleury³⁾ seit einiger Zeit als Flussmittel beim Verschmelzen von silber- und goldhaltigen Erzen angewendet.

Im Jahre 1856 betrug die Produktion von Kryolith 6860 Ctr., im Jahre 1866 bereits 397,006 Centner⁴⁾.

Blutlaugensalz.

Zur Theorie der Blutlaugensalzfabrikation liefert Emil Meyer⁵⁾ höchst bemerkenswerthe Beiträge. Ist gleich —

1) Evan T. Ellis, Chemic. News 1867 No. 446 p. 302; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 339; Journ. f. prakt. Chemie CIV p. 192; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 987 u. 1189; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 186.

2) Nach P. Weisskopf (Dingl. Journ. CLXXXIX p. 180) wird seit einigen Jahren auch in Böhmen und Schlesien Kryolithglas dargestellt.

3) A. L. Fleury, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 1433; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 691.

4) Vergl. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 347.

5) Emil Meyer, Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1868 No. 13 p. 148; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 327; Polytechn. Notizbl. 1868 p. 277; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 1389; Chem. Centralbl. 1868 p. 1037.

sagt dieser Chemiker — Liebig's Erklärung der Bildung des Blutlaugensalzes beim Auflösen der Schmelze mit der Praxis völlig im Einklange, so ermangelten doch viele bei der Blutlaugensalzfabrikation auftretende Erscheinungen eines genügenden Erklärungsgrundes. Die Bildung des Blutlaugensalzes finde nur auf *nassem* Wege statt und zwar durch Umsetzung von Cyankalium mit Schwefeleisen oder Eisen-carbonat. Metallisches Eisen wirke zu langsam, um für die Technik Bedeutung zu haben. Nur in der feinsten Vertheilung, wie es z. B. beim Glühen von Cyaneisen entstehe, sei es zur vollständigen Umwandlung ausreichend. Am schnellsten wirke das beim Schmelzen entstandene Schwefeleisen, so dass Schwefel haltende Schmelzen am leichtesten umgewandelt werden, namentlich in verdünnten Lösungen, welche die grüne Färbung der Schwefeleisenkalium-Verbindung zeigen. In concentrirten, gelb gefärbten Lösungen von über 1,2 spec. Gewicht ist die Umsetzung unvollkommen. Schwache Auflösungen unter 1,05 spec. Gewicht sind hingegen sehr wirksam. Die Einhaltung des letzten Punktes ist für den Fabrikanten von der grössten Wichtigkeit, um eine schnelle und vollständige Umwandlung des Cyankaliums zu erzielen, welches sich in den Potasche-Mutterlaugen des Fabrikbetriebes häufig findet, auch dann, wenn metallisches Eisen und Schwefeleisen in grosser Menge vorhanden gewesen sind.

Cyankalium wird am reichlichsten bei hoher Temperatur und dünnflüssiger Schmelze gebildet. Das Eintragen der Thierstoffe muss also allmählig geschehen, jedoch nicht zu langsam, um die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs fern zu halten. Beim Flammofen führt zu starker Zug leicht eine Oxydation herbei, während zu schwacher Zug die Heizkraft der Flamme vermindert, so dass genau die Mitte einzuhalten ist. Das Schmelzen in Töpfen ist leichter zu handhaben und liefert gleichmässiger Produkte. Ein Hauptvorthail gewährt die Anwendung *trockener* Thierstoffe, weil dadurch die Temperatur der schmelzenden Masse nicht erniedrigt wird. Wenn gedarrte und bis zur beginnenden Zersetzung erhitzte Thierstoffe heiss in die schmelzende Potasche eingetragen werden, ist die Cyanbildung viel grösser. Darrkammern zum vorhergehenden Erhitzen der einzutragenden Thierstoffe an den Abzügen des Schmelzofens angebracht, sind von bedeutendem Erfolge. Schwefelsaure Salze sind für die Cyanbildung von grossem Nachtheil. Erst nach ihrer auf Kosten der Thierstoffe geschehenen Reduktion tritt Cyanbildung ein. Die Schmelzen aus neuer Potasche, die *circa* 20 Procent schwefelsaures Kali enthält, sind ärmer an Cyankalium, als die mit Potasche aus den Betriebsmutterlaugen (dem sogenannten Blaukali) geschmolzenen, worin Schwefelkalium enthalten ist. Doch wird letzteres beim Einschmelzen theilweise zu schwefelsaurem Kali oxydirt. Die Entfernung des Schwefels

aus den Laugen ist deshalb von grosser Wichtigkeit, sowie die Anwendung eines gut gereinigten, hochgrädigen kohlen-sauren Kalis dringend zu empfehlen ist. Ein Gehalt der Potasche an Chloriden ist ohne nachtheiligen Einfluss. Der Schwefel hat jedoch noch andere Nachtheile für den Fabrikanten. Schwefelkalium zerstört in hohem Grade die eisernen Schmelzgefässe, natürlich an der Oberfläche der Schmelze am meisten, weil dort das Eisen am heissesten ist, wenn es nicht von der Schmelze abgekühlt und abwechselnd der Wirkung des Sauerstoffs und des Schwefelkaliums ausgesetzt wird. Bei Anwendung von reinem kohlen-sauren Kali wird das Eisen bedeutend geschont. Beim Schmelzen in Töpfen schmilzt Schwefelkalium weit leichter als jedes andere Kalisalz durch die Eisenwandung. Ausserdem ist Schwefelkalium das leichtflüssigste Kalisalz, so dass dem Schwefel ein grosser Antheil an den Potascheverlusten zuzuschreiben ist, was auch die grossen Mengen schwefelsaures Kali des Flugstaubes beweisen. Bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze wirkt ferner das feinvertheilte Schwefelkalium als Pyrophor und verbrennt unter Funkensprühen. Diese Verbrennung zerstört gleichfalls Cyankalium. Auch schon ziemlich erkaltete Schmelzen entzünden sich zuweilen von selbst an der Luft und gerathen ins Glühen, natürlich unter Verlust von Cyankalium. Flecken von gelbbrauner Farbe zeichnen derartige Schmelzen aus. Das Zerschlagen der Schmelze darf mithin nur nach dem vollständigsten Erkalten derselben erfolgen. —

Da die Fernhaltung des Schwefels also dringend geboten ist, so muss nach dem Verf. zur Ueberführung des Cyans in Ferrocyan eine andere Eisenverbindung gewählt werden, am besten gefälltes kohlen-saures Eisenoxydulhydrat. Letzteres ist vortheilhafter aus Eisenchlorür als aus Eisenvitriol darzustellen, um das schwierige Auswaschen der schwefelsauren Salze zu umgehen. Auch kann die Fällung mit Kalk geschehen. Kocht man mit einer genügenden Menge dieses Eisenoxyduls die verdünnten Lösungen der Schmelze, so ist man sicher, ihnen allen Schwefel zu entziehen und gleichzeitig alles Cyankalium in Ferrocyankalium übergeführt zu haben. Letzteres krystallisirt überdies aus Lösungen, die frei von Schwefelkalium sind, viel vollständiger und reiner.

Eisenpräparate.

Die Eisenmennige¹⁾, die als Surrogat der gewöhnlichen Bleimennige immer mehr Eingang findet, wird auch in Bayern von

1) Jahresbericht 1860 p. 6.

Schlör und Leroux¹⁾ in Hellziehen (Ober-Pfalz) seit Kurzem aus den Eisensteinen der dortigen Gegend producirt. Das Fabrikat soll dem belgischen Fabrikat in jeder Beziehung entsprechen, an Farbstoffgehalt dasselbe sogar übertreffen. Indessen wird die Eisenmennige auch in Schlesien, am Rhein, in Cassel und auf der den Gebrüder Clauss hier gehörigen Fabrik Adlerhütte in Ober-Franken schon seit Jahr und Tag dargestellt, wozu entweder Ocker, Eisensteine oder Eisenoxydrückstände dienen und dem entsprechend auch ein für gewisse Zwecke mehr oder minder dienliches Fabrikat ergeben, welches auch in den Preisen differirt. Auf der Adlerhütte, welche jährlich bei normalem Gange wenigstens 10,000 Ctr. Eisenmennige jährlich liefert, werden folgende Eisenfarben dargestellt, deren Vollkommenheit und Preiswürdigkeit jeder Concurrenz gewachsen ist:

1. Eisenmennige. Preis pro Zollctr. bei Fass von 5 Ctr. 4½ fl., bei 100 Ctr. 4 fl.
2. Adlerroth (Eisenroth) bei Fass von 5—8 Ctr. 3½ fl., bei 100 Ctr. 3 fl.
3. Polirroth (Potée) bei Fass von 5—8 Ctr. 3¾ fl., bei 100 Ctr. 3¼ fl.

Die Eisenmennige ist bekanntlich ein ausgezeichnete Anstrich für Holz, Eisen und Kitt; das Adlerroth ist als Anstrich auf Holz und Stein und zu Kalk-, Leim- und Wasserfarben zu empfehlen; das Polirroth ist für Glas- und Metallpolitur besonders präparirt. Zu Oel-anstrichen werden die Eisenfarben am besten mit gekochtem Leinöl (Leinölfirniß) angerieben und etwas Siccativ zugesetzt. Zusatz von Bleiglätte ist gut, jedoch nicht zu Anstrich solcher Gegenstände, welche dem Wasser ausgesetzt werden sollen. Terpentin, welches alle Eisenfarben zum Fliessen bringt, ist als Siccativ für diese Farben absolut untauglich. Der Anstrich muss natürlich in mehreren Lagen übereinander aufgetragen werden, die erste möglichst dünn, die folgenden etwas stärker. Zu einer guten Mischung rechnet man

auf 1 Pfund Eisenmennige event. Adlerroth,
 „ 1¼ „ Leinölfirniß und
 „ 1½ Loth Siccativ.

Als vortrefflich conservirender Anstrich für hölzerne Schiffe dient eine Mischung von Adlerroth mit Theer. Für Gasröhren wird Eisenmennige mit Theer gemischt als billigstes Erhaltungsmittel angewendet. Es ist jetzt durch die Erfahrung auf das Vollständigste dargethan, dass die Eisenmennige, deren Vorzüge vor der Bleimennige in der Abhandlung zusammengefasst sind, unbedingt der beste An-

1) Dingl. Journ. CLXXXIX p. 182; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 374 u. 376; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1188; Polyt. Notizbl. 1868 p. 299; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 348 u. 368.

strich für Eisen ist; der Eisenmennige-Anstrich haftet wie Firnis und bietet eine glatte Decke über der gestrichenen Fläche, welche gut schützt, und auch einen äusserlich angenehmen Eindruck auf das Auge macht. Eiserne Schiffe, Gas- und Wasserleitungsröhren, Dampfkessel, Guss- und Schmiedeeisenwaaren aller Art, eiserne Brücken- und Maschinentheile u. s. w. werden jetzt allgemein mit Eisenmennige angestrichen. Der Anstrich darf natürlich nicht eher der Einwirkung von Wasser ausgesetzt werden, bis derselbe vollständig getrocknet und erhärtet ist. In Belgien, England, Frankreich und Preussen werden die Güterwaggons der Eisenbahnen meist mit Eisenmennige gestrichen; dasselbe geschieht bei hölzernen Brücken, Barrièren, Geländern, Fussböden, Zuckerformen, hölzernen Schiffen, für welchen die Eisenmennige einfach mit Theer zusammengerührt wird, sowie bei vielen anderen Gegenständen von Holz, Lastwagen, Artillerie- und Pontonparks. Ueberall hat dieser Anstrich eine 3 — 4 mal längere Dauer ergeben als früher angewendete Anstrichfarben. Die Eisenmennige hat schliesslich noch die Eigenschaft, einen vortrefflichen Kitt zu geben, der weder Wasser durchlässt, noch in der Wärme schwindet. Die Eisenmennige ist bei 5 — 6 mal stärkerer Deckkraft um ca. $\frac{3}{4}$ billiger als die Bleimennige; es berechnet sich der □ Fuss gestrichener Fläche bei Bleimennige auf $4\frac{1}{2}$ — 5 Kr., bei Eisenmennige auf $\frac{3}{4}$ — 1 Kr. Die mit Oel angeriebene Eisenmennige hat noch die wichtige Eigenschaft, dass sie sich bei mehrtägiger Aufbewahrung nicht verändert oder zersetzt, während die Bleimennige in gleichem Falle durch die zersetzende chemische Wirkung des Oels auf das Bleioxyd harte unzertheilbare Klümpchen bildet, die dessen Wiedergebrauch mehr oder weniger unmöglich machen. —

Um Eisenvitriol zu conserviren, so dass keine Spur von Eisenoxydbildung zu bemerken ist, genügt es nach Welborn¹⁾, in das Flacon, in welchem das Eisenvitriol aufbewahrt wird, ein Stück Campher (in Papier gewickelt) zu bringen.

Manganpräparate.

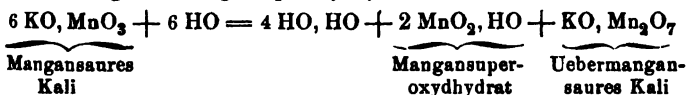
E. Leykauf²⁾ (in Nürnberg, der Sohn des um die Einführung der Ultramarinfabrikation verdienten Thomas Leykauf) hat eine

1) Welborn, Monit. scientif. 1867 p. 669; Bullet. de la soc. chim. X p. 333.

2) E. Leykauf, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 428 u. 376; Polyt. Notizbl. 1868 p. 272 u. 335; Dingl. Journ. CXC p. 70; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 304; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1399; Monit. scientif. 1868 p. 713; Bullet. de la société chim. 1868 X Juillet p. 76 (an letzterem Orte mit kritischen Bemerkungen).

violette Farbe dargestellt, die er Nürnberger Violett nennt. Diese Farbe soll auf folgende Weise dargestellt werden: Ein Gemisch von fein gepulvertem Braunstein oder besser Rückstände von der Chlorbereitung, und Phosphorsäure in geeigneten Verhältnissen, wird in emaillirten gusseisernen Gefässen zusammengeschmolzen, wobei es eine violette Farbe annimmt. Welches die geeignetsten Verhältnisse sind, ist nicht angegeben, es wird nur gesagt, dass bei zu geringem Zusatz von Phosphorsäure das Gemisch schwierig, bei zu hohem Zusatze aber zu rasch schmelze und in beiden Fällen eine geringe Ausbeute an Farbe erhalten werde. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit Ammoniak oder kohlessaurem Ammoniak und genügendem Wasser zum Sieden erhitzt; dabei schlägt sich ein Theil Manganoxyd nieder, der abdecantirt oder abfiltrirt wird. Die filtrirte oder decantirte Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und bis zum Schmelzen erhitzt. Nachdem man wieder hat erkalten lassen, kocht man mit einer genügenden Menge Wasser und erhält dadurch einerseits eine röthliche Flüssigkeit und anderseits ein feines violettes Pulver, welches gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wird; es ist diess das sogenannte Nürnberger Violett. Wendet man bei diesem Verfahren eine Eisen- anstatt einer Manganverbindung an, so erhält man schliesslich ein blaues Pulver, und mit Gemischen von Eisen- und Manganverbindungen lassen sich demnach mehr oder weniger blau nüancirte violette Farbstoffe darstellen.

G. Staedeler¹⁾ giebt einige Notizen über die Darstellung des übermangansäuren Kalis²⁾. Stellt man dasselbe in üblicher Weise durch Erhitzen einer stark verdünnten Lösung von mangansäurem Kali dar, so geht bekanntlich $\frac{1}{3}$ der Mangansäure unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat verloren:

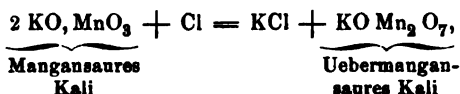


Zweckmässiger ist es, das bei der Zersetzung frei werdende Kali durch Zusatz von Salzsäure in Chlorkalium zu verwandeln; die Bildung des übermangansäuren Salzes findet dann ohne Anwendung von Wärme und selbst bei grosser Concentration der Lösung statt; man hat also weit weniger Flüssigkeit zu verdampfen, aber der bedeutende Verlust an Mangansäure wird nicht vermieden. Am vortheilhaftesten ist es deshalb, das mangansäure Kali durch Einwirkung von Chlor in

1) G. Staedeler, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 107; Dingl. Journ. CLXXVII p. 84; Polyt. Centralbl. 1868 p. 696; Polyt. Notizbl. 1868 p. 179.

2) Jahresbericht 1863 p. 356; 1865 p. 363; 1866 p. 263.

üpermangansaures Kali überzuführen. Es ist dazu nur verhältnissmässig wenig Chlor erforderlich, und die Beendigung der Reaktion ist durch den Farbenwechsel leicht zu erkennen.



Das mit gehöriger Sorgfalt bereitete rohe mangansaure Kali wird im gepulverten Zustande in einem Kolben mit dem gleichen Gewicht Wasser übergossen und einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch eben so viel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volumen Wasser und verdampft die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr $\frac{1}{3}$ ihres Volums, worauf das üpermangansaure Kali grösstentheils anschiesst. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. Nach wiederholten Versuchen, welche der Verf. von den Herren Kind und Kluge hat anstellen lassen, beträgt die durchschnittliche Ausbeute 90 Proc. vom Gewicht des angewendeten Braunsteins ¹⁾.

Tuchschmidt ²⁾ fand in Braunstein von Romanèche 16,49 Proc. Baryt (genau so viel wie Fuchs vor langer Zeit schon fand) ³⁾.

Zinkpräparate.

Achilles Gouvyeux ⁴⁾ schildert F. Flamm's Verdichtungsapparat für Sublimationsprodukte, namentlich für Zinkweiss. Dieser Apparat gründet sich auf das Princip, dass Kälte erzeugt wird, wenn man im Vacuum den heissen Strömen fortwährend

1) Chemisch reines üpermangansaures Kali in schönen grossen Krystallen, sowie rohes üpermangansaures Kali und Natron stellen seit einiger Zeit in grossen Mengen dar und sind im Stande, bei Abnahme grösserer Parteen zu äusserst billigen Preisen abzulassen, so dass der ausgedehntesten Verwendung derselben für industrielle Zwecke keinerlei Hinderniss mehr entgegenstehen dürfte

Bohlig & Roth,
Fabrik chemischer Produkte in Eisenach.

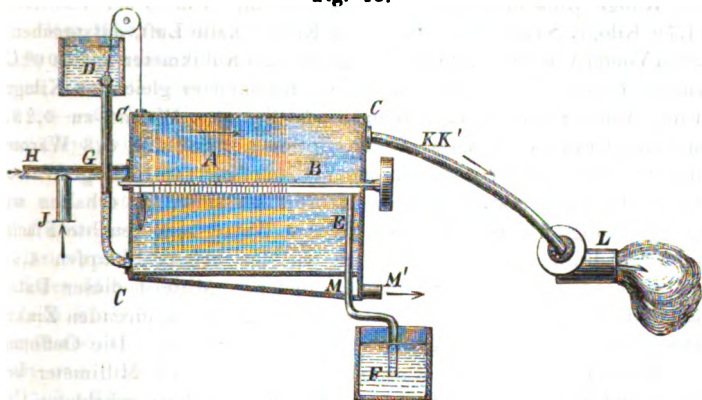
2) Tuchschmidt, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 478.

3) Fuchs, Schweizer Journal LXII p. 255 und Hausmann, Handbuch der Mineralogie, 1847 Bd. I p. 402.

4) Achilles Gouvyeux, Annal. du Génie civil 1868 Avril p. 246; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 223.

grosse befeuchtete Flächen darbietet. Dieser Zweck wird mittelst folgender einfacher Anordnung erreicht. Der Cylinder *A* (Fig. 13), besteht aus einer Reihe von siebartig durchlöchernten Blechscheiben oder von runden Scheiben aus Drahtgewebe, welche in geringen Zwischenräumen von einander in ihrer Mitte auf einer horizontal gelagerten Welle *B* befestigt sind, und dreht sich in dem cylindrischen Gehäuse *C* um sich selbst; letzteres ist in seinem unteren Theile so weit mit

Fig. 13.



Wasser gefüllt, dass die Scheiben des Cylinders fast bis zur Hälfte hineintauchen. Der Zufluss des in einem höher liegenden Reservoir *D* enthaltenen Wassers wird durch ein Ventil geregelt, welches mit einem in das Gefäss *C* tauchenden Schwimmer in Verbindung steht. Der Ueberschuss des zufließenden Wassers wird durch ein Ausflussrohr *E* mit constantem Niveau in ein unter dem Gehäuse *C* stehendes Gefäss *F* abgeleitet. In die obere Hälfte des cylindrischen Gehäuses *C* mündet ein Rohr *G*, welches die in dem Apparate zu condensirenden Gase und Dämpfe zuleitet, und sich in zwei Arme verzweigt; der eine derselben, *H*, steht mit dem Apparate in Verbindung, in welchem sich die zu verdichtenden Dämpfe entwickeln; der andere Arm, *J*, ist mittelst eines Diaphragmas verschlossen und durch ihn wird die zur Oxydierung der zu verarbeitenden Gase erforderliche atmosphärische Luft oder der dazu nöthige Sauerstoff zugeleitet. An der dem Rohre *G* gegenüberliegenden Seite befinden sich zwei Röhren *K, K'* (von denen in der Abbildung nur die eine sichtbar ist), welche in den Saugventilator *L* münden; dieser führt die Condensationsprodukte in eine Sammelkammer, welche für die Luft, nicht aber für die durch die Condensirung in feste Form gebrachten Oxyde durchdringbar ist. Am Boden des cylindrischen Gefässes *C* ist ein zweiter geneigter Boden *M* mit Abflussrohr *M'* angebracht, welcher

zum Ansammeln, bezüglich Ablassen der sich bildenden Niederschläge dient.

Dies sind die wesentlichsten Bestandtheile des Flamm'schen Condensators. Soll derselbe zur Zinkweissfabrikation benutzt werden, so muss das Metall oder das Erz in luftdichten, aus feuerfestem Thone angefertigten Retorten behandelt werden, damit die Vermischung des atmosphärischen Sauerstoffes mit den Metaldämpfen im Apparate selbst erfolgt. Angenommen, man wolle binnen 24 Stunden 100 Kilogr. Zink in weisses Oxyd umwandeln, so muss der Ventilator 24,79 Kilogr. Sauerstoff, oder 107,2 Kilogr. kalte Luft, entsprechend einem Volum von 300 Kubikmeter (gleich 720 Kubikmeter auf 300° C. erhitzte Luft) also per Secunde 0,065 Kubikmeter gleich 42 Kilogr. in den Apparat einsaugen. Nehmen wir die spec. Wärme zu 0,237 für jeden Grad an, so muss die Absorption per Secunde 0,3 Wärmeeinheiten entsprechen; wenn nun zur Verdampfung von 1 Kilogr. Wasser von 0° C. 640 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so erhalten wir 0,0046 Kilogr.; bieten wir jedem Gramm Wasser eine feuchte Fläche von 1 Quadratmeter dar, so müssen wir den heissen Dämpfen 4,60 Quadratmeter Fläche per Secunde darbieten. Mittelst dieser Daten lässt sich die für eine gegebene Gewichtsmenge zu oxydierenden Zinkes erforderliche Grösse des Apparates leicht berechnen. Die Oeffnung der Maschen des Drahtgewebes muss wenigstens 10 Millimeter betragen und eine zu rasche Bewegung des aus denselben gebildeten Cylinders würde dem Durchgange der heissen Dämpfe einen zu grossen Widerstand darbieten. Dieser Apparat, welchem auf der Pariser internationalen Ausstellung des Jahres 1867 eine lobende Erwähnung zu Theil wurde, ist seit jener Zeit in einer italienischen und in einer spanischen Fabrik eingeführt worden.

Kobaltpräparate.

Unter dem Namen Kobaltbronze liefert das Blaufarbenwerk Pfannenstiel bei Aue (im Königreich Sachsen) seit Kurzem eine von Cl. Winkler dargestellte (jedoch von Faltin erfundene)¹⁾ violette Bronze, die gleich dem Chromchlorid sich auf der Haut wie Talk verreiben lässt und ohne Zweifel als Farbewaare, besonders in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation Anwendung finden wird, sobald sie zu billigen Preisen in gehöriger Menge dargestellt werden kann, wozu alle Aussicht vorhanden ist. Die Kobaltbronze ist arsenfrei. (Wie die Analyse gezeigt hat, besteht sie aus Phosphorsäure, Kobaltoxydul, Am-

1) Privatmittheilung von Dr. Cl. Winkler (unterm 8. Januar 1868).

moniak und Wasser. Die Red.) Moulin¹⁾ beschreibt die Darstellung einer grünen Farbe aus Zinkoxyd und Kobaltoxydul bestehend, die eben nichts weiter ist als das Rinmann's Grün²⁾, welches seit langer Zeit von dem Blaufarbenwerk Pfannenstiel unter dem Namen Zinkgrün in mehreren Nüancen von grosser Schönheit geliefert wird.

Bleipräparate.

Zur Bleiweissfabrikation hat A. Girard³⁾ neuerdings folgendes Verfahren vorgeschlagen. Granulirtes Blei wird mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts reinen Wassers in ein Fass von Buchenholz gebracht, das 30—40 Mal pro Minute um seine Axe gedreht werden kann, während gleichzeitig ein Luftstrom durchgeleitet wird. Nachdem das Fass etwa 2 Stunden lang gedreht worden ist, ist fast alles Blei oxydirt; nun wird anstatt der Luft Kohlensäure durchgeleitet und die Drehung des Fasses noch 4 oder 5 Stunden lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit ist fast alles Blei in Bleiweiss umgewandelt, das von dem nicht angegriffenen Metall decantirt, gewaschen und getrocknet wird.

M. Fell⁴⁾ (in New-York) bereitet Bleiweiss, indem er 100 Th. Barytcarbonat und 152 Th. Bleisulfat mit Wasser zu einem Brei umrührt und denselben unter beständigem Durcharbeiten 4 Stunden bis auf 70° erhitzt. Nach dieser Zeit ist ein Gemisch von Bleicarbonat und Barytsulfat vorhanden, welches unter der Firma Bleiweiss in die Welt wandert.

G. Lunge⁵⁾ schildert die Darstellung von salpetersaurem Bleioxyd in einer der grössten englischen Fabriken. Hier löst man das Blei in steinernen Cisternen mit Hülfe von Dampf auf, der durch ein Thonrohr direct in die Flüssigkeit strömt. Man macht die Lösung stark genug, um sie sofort zum Krystallisiren ablassen zu können. Die Krystallisirgefässe sind von Stein. Die Mutterlauge wird in Thonschüsseln, welche in langen Reihen auf einem Sandbade stehen, abgedampft. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit einem Holz-

1) Moulin, *Monit. scientif.* 1868 p. 919; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 478.

2) *Jahresbericht* 1856 p. 158, 159; 1857 p. 170; 1860 p. 284; 1861 p. 266; 1863 p. 364.

3) Girard, *Bullet. de la soc. d'encouragement* 1867 p. 454; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 VIII p. 456; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 84; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1126; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 141; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 118.

4) M. Fell, *Bullet. de la soc. chim.* 1868 IX Mai p. 414.

5) G. Lunge, *Dingl. Journ.* CXC p. 40.

spatel herausgeschöpft und nach dem Ablaufenlassen auf einer geeigneten steinernen Unterlage nochmals umkrystallisirt. Nur völlig weisse Waare sei verkäuflich.

A. C. Oudemans¹⁾ ermittelte die Dichte und den Procentgehalt einer Lösung von Bleizucker, PbO , $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3 + 8\text{HO}$. Man erhielt folgende Resultate:

Procente.	Dichte.	Procente.	Dichte.
5	1,031	25	1,180
10	1,065	30	1,224
15	1,101	31	1,233
20	1,139	33	1,252

Kupferpräparate.

G. Lunge²⁾ bringt Notizen über die Fabrikation von Kupfersalzen in englischen Fabriken. In einer Fabrik sah der Verf. einen Flammofen, in welchem Blech- und Drahtschnitzel unter Umrühren geglüht werden. Die Oxydation wird durch ein Luftrohr hinter der Feuerbrücke befördert, dessen Oeffnung nach Bedarf regulirt wird. Man röstet, bis die Abfälle fast gänzlich in Kupferoxyd übergegangen sind. Besonders nothwendig ist vollständige Oxydation bei der Darstellung von Niträt, weil man sonst Verlust an Salpetersäure erleiden würde. Für die Darstellung von Kupfervitriol ist ein bleiernes Gefäss bestimmt, welches auf dem Gewölbe des Flammofens steht und Schwefelsäure enthält. Man trägt in letzterer Kupferasche bis zur Sättigung ein und concentrirt durch die von dem Ofen ausgehende Hitze die Lösung bis zum Krystallisationspunkte. Die Krystallbildung befördert man durch eingehängte Bleiblechstreifen. — Die Lösung des Kupfernitrates wird in kupfernen Kesseln concentrirt.

Bergmeister Kieser³⁾ (in Nürnberg) giebt in einer umfassenden Monographie den gegenwärtigen Standpunkt der Bronzefarbenfabrikation Bayerns, wobei auf die Schilderung R. Wagner's⁴⁾ bezüglich des chemisch-technologischen Theiles der Herstellung der Bronzefarben Rücksicht genommen ist.

Chrompräparate.

Es giebt bekanntlich verschiedene Methoden zur Darstellung von Chromoxyd: die Verfahrungsarten auf nassem Wege (Zer-

1) A. C. Oudemans, Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 421.

2) G. Lunge, Dingl. Journ. CXG p. 39.

3) Kieser, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 99—106.

4) Jahresbericht 1867 p. 280.

setzung der Chromoxydsalze durch Alkalien oder der chromsauren Salze durch Reduktionsmittel), welche ein Produkt von matter, grünlich-grauer Farbe liefern; die Methoden auf trockenem Wege (Zersetzung der chromsauren Salze oder gewisser Chromoxydsalze, für sich allein oder mit Zusatz anderer Stoffe, in höherer Temperatur), welche im Allgemeinen ein Oxyd von sehr intensiver, aber wenig lebhafter Farbe geben; endlich ein gemischtes Verfahren, welches darin besteht, dass man verschiedene Chromverbindungen bei Gegenwart von Borsäure calcinirt, wobei ein borsaures Chromoxyd entsteht, und dass man die Masse nachher mit Wasser behandelt, wobei das borsaure Chromoxyd zersetzt und Chromoxydhydrat ausgeschieden wird. Das auf letztere Art erhaltene Produkt, nach seinem Erfinder Guignet's Grün¹⁾ genannt, besitzt eine intensive und sehr reine grüne Farbe. Es ist seit mehreren Jahren der Gegenstand einer bedeutenden Fabrikation und wird zum Bedrucken der Gewebe und des Papiers in grosser Menge verbraucht. Nach Casthelaz und Leune²⁾ kann man nun auf ausschliesslich nassem Wege ein Oxyd von reicherer und reinerer Farbe als das Guignet'sche Grün darstellen (franz. Patent Nr. 80048). Man braucht zu diesem Zweck nur das Chromoxyd sehr langsam zu fällen; dies erreicht man, indem man der grünen Chromlösung unlösliche oder wenig lösliche Hydrate, wasserhaltige kohlensaure Metalloxyde, Schwefelmetalle oder andere Verbindungen von schwachen Säuren hinzufügt; die Wirkung ist langsam, fortschreitend, und giebt sehr constante Resultate. Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, indem man in die schwach angesäuerte Chromlösung Metalle taucht, welche hinreichende Verwandtschaft haben, um sich mit der Säure des Chromsalzes zu verbinden, z. B. Eisen oder Zink. Das von den Erfindern besonders angegebene Verfahren besteht darin, dass man die Lösung irgend eines Chromsalzes (Chlorid, schwefelsaures Salz, Chromalaun etc.) durch Kochen oder auf andere Art in die grüne Modification (wenn es nicht bereits diese ist) verwandelt, und denselben, nachdem sie auf 8 bis 10° C. abgekühlt ist, nach und nach gelatinöses Thonerdehydrat (oder Zinkoxydhydrat, kohlensaures Zinkoxyd, Schwefelzink etc. im frisch gefällten Zustande, oder Eisen, Zink etc.) in hinreichender Menge, um die Säure zu sättigen, hinzufügt. Die Reaktion findet leicht statt; man kann sie übrigens durch Erwärmen, nöthigenfalls bis zum Sieden der Mischung, befördern. Das ausgeschiedene Chromoxyd braucht man nur auszuwaschen, um es in einem zur technischen Anwendung geeigneten Zustande zu erhalten. Wenn man als

1) Jahresbericht 1861 p. 279; 1863 p. 374; 1865 p. 380.

2) Casthelaz u. Leune, *Bullet. de la soc. chim.* 1868 Août p. 170; *Dingl. Journ.* CXI p. 429; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1406.

Fällungsmittel Körper anwendet, welche mit der Säure des Chromsalzes unlösliche Verbindungen bilden, so wird die Farbe des Produktes natürlich durch Beimischung dieser Verbindungen modificirt. Dieses neue Produkt bietet folgende Vortheile dar: 1) Wohlfeilheit der Darstellung; alle Chromsalze, die Rückstände von der Darstellung des Anilinvioletts, des Aldehyds etc., können benutzt werden, und finden so einen leichten Absatz. 2) Schönheit der Farbe. 3) Die Eigenschaft, gut zu decken. 4) Absolute Unschädlichkeit.

Um zum Poliren des Stahles geeignetes Chromoxyd¹⁾ zu erhalten, schlägt Stoss²⁾ vor, Kalibichromat zu glühen, wobei sich ein Gemenge von einfach chromsaurem Kali mit Chromoxyd bildet, aus welchem man ersteren durch Auslaugen entfernt.

Nach R. Böttger³⁾ reibt man 1 Gewichtstheil Pikrinsäure mit 2 Gewichtstheilen fein gepulvertem und vollkommen ausgetrocknetem doppelt chromsaurem Ammoniak innig zusammen (wobei man weder eine Entzündung noch Explosion zu befürchten hat), so erhält man ein Gemisch, welches in einem flachen Porcellanschälchen mit einem glimmenden Holzspan berührt, unter lebhaftem Funkensprühen sich zersetzt und ein ausgezeichnet schönes, überaus lockeres Chromoxyd von hellgrüner Farbe hinterlässt. Bei Wiederholung dieses besonders zu einem Collegienversuch sich eignenden Verfahrens thut man gut, dem Porcellanschälchen einen grossen umfangreichen Bogen weissen Papiers zu unterbreiten.

J. Persoz⁴⁾ giebt über die Fabrikation des chromsauren Kalis folgende Notizen. Es giebt im Ganzen nur sechs Fabriken dieses Präparates, nämlich zwei in Schottland, eine in Frankreich, eine in Amerika, eine zu Drontheim in Norwegen und ein kleines Etablissement zu Kazan am Ural. Alle Fabriken produciren jährlich gegen 60,000 Ctr. Seit der Einführung der Theerfarben in die Färberei und den Zeugdruck hat die Consumption an Kalichromat beträchtlich abgenommen.

Daubrée⁵⁾ giebt in dem Ausstellungsberichte eine Uebersicht des Vorkommens des Chromeisensteins.

1) Jahresbericht 1861 p. 279.

2) Stoss, Annal. du Génie civil 1868 Février p. 112; Bull. de la soc. chim. 1868 IX Mai p. 406.

3) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868 p. 176.

4) J. Persoz, Monit. scientif. 1868 p. 376.

5) Rapports du Jury international, Paris 1868 V p. 186.

Zinnpräparate.

G. Lunge¹⁾ theilt seine Beobachtungen über die Fabrikation von Zinnsalz in englischen Fabriken²⁾ mit. Das Zinn wird dort meist in kupfernen Kesseln mit directer Feuerung, hier und da aber auch in Steingefässen mit Hülfe von Wasserdämpfen aufgelöst. Eine sehr gute Einrichtung sah der Verf. in einer Sodafabrik. Dasselbst liess man die salzsauren Dämpfe aus einem Sulfatofen direct ohne vorherige Condensation, in Gefässe strömen, in welchen sich gekörntes Blockzinn befand, und aus welchen die gebildete Lösung von Zinnsalz direct zum Krystallisiren abfloss. Diese Einrichtung liesse sich wohl auch in einer grösseren Fabrik mit offenen Zersetzungs-

Fig. 14.

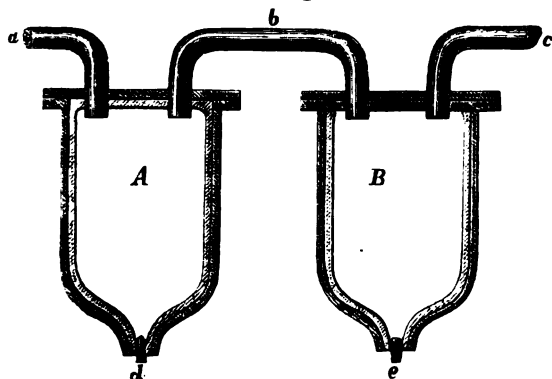
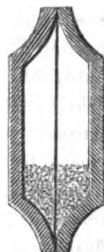


Fig. 15



schalen ausführen, aber nicht so leicht als in der betreffenden Fabrik, in welcher die Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure noch in Cylindern vorgenommen wurde. Allerdings arbeitete eben diese Fabrik wesentlich auf Zinnsalz, und stellte Glaubersalz, resp. Soda nur als Nebenprodukte dar, um die Salzsäure recht billig zu haben. Die Skizze (Fig. 14) wird den Apparat noch etwas mehr verdeutlichen. Die beiden Gefässe A und B, etwa 3 Fuss weit und 5 Fuss hoch, bestehen aus einem thönernen Kern mit gusseisernem Mantel. Durch das Thonrohr a strömen die salzsauren Dämpfe in A ein, von da durch b nach B, und von diesem treten sie durch c aus, selbstredend noch lange nicht vollständig condensirt. Die völlige Condensation geschieht an jenem Orte in Bonbonnes, könnte aber noch besser in einem kleinen

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CXV p. 38.

2) Jahresbericht 1860 p. 285; 1861 p. 273; 1867 p. 295.

Koksthurme bewerkstelligt werden. Da die Säure eine so tiefe Schicht Zinn zu durchfliessen hat, so kommt sie unten ganz gesättigt an und kann bei *d* und *e* unmittelbar zur Krystallisation abgezogen werden, ohne dass irgend welches weitere Concentriren durch Abdampfen nöthig wäre. Das Verfahren erscheint sehr rationell, denn man verwendet die ursprüngliche Hitze der Säuredämpfe gleich zur Beförderung der Reaktion auf das Zinn, und erspart die Mühe ihrer Condensation, sowie die Feuerung eines Auflösekesseis. Man vermeidet in England durchgängig das sehr beschwerliche Filtriren der Zinnsalzlösung. Zwar giebt auch das reinste Zinn noch immer etwas Schlamm beim Auflösen, welchen man unbedingt von Krystallen fern halten muss; aber man trennt diesen von der Flüssigkeit nur durch Absetzen und Decantiren der klaren Flüssigkeit vermittelt eines Hebers. Das Klärgefäss (von Kupfer) hat ziemlich bedeutenden Inhalt, so dass die darin befindliche Lösungszeit zum Absitzen hat, ehe sie zu krystallisiren anfängt. Wenn sich eine grössere Menge Schlamm angesammelt hat, so wird das Zinn aus demselben durch Blei reducirt. Die Krystallisation wird in kleinen flachen Schüsseln von gewöhnlicher Irdenwaare vorgenommen, deren natürlich eine sehr grosse Anzahl vorhanden ist. Das gestattet sie sehr leicht zu manipuliren, ohne das Zinnsalz viel umtransportiren zu müssen, was man wegen seiner stark corrodirenden Eigenschaften gern vermeidet. Man giesst die Mutterlauge vorsichtig ab, in den Auflösekeessel zurück und stürzt die Krystalle mit Beihülfe eines Holzspatels in thönerne Ständer von etwa 100 Liter Inhalt, mit einem Ausflussloche am Boden für die Mutterlauge. Noch einfacher verfährt man auch wohl, indem man (Fig. 15) zwei Schüsseln in passenden Holzgestellen mit ihren Oeffnungen gegenüber auf die hohe Kante stellt, wo dann der Schluss der Ränder dicht genug ist, um das Salz nicht durchfallen zu lassen, aber doch nicht das Abfliessen der Mutterlauge hindert. Auf Grösse der Krystalle kommt es bekanntlich beim Zinnsalz nicht an. Man lässt die Krystalle so lange abtropfen, bis sie zur Versendung geeignet sind, was um so leichter geht, als sie in irdenen Kruken verpackt werden; eine künstliche Trocknung derselben hat Verf. nicht gesehen. Die Mutterlaugen gehen immer wieder in die Fabrikation zurück, da man nur reines Zinn anwendet.

C. Nöllner¹⁾ erhielt zufällig beim Vermischen einer concentrirten Zinnsalzlösung mit kochsalzhaltiger Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, aus einer Verbindung von Zinnchlorür mit Chlornatrium bestehend. Die Analyse ergab 1,5 Th. Zinnchlorür, 97,0 Th. Kochsalz, 1,5 Th. Wasser.

1) G. Nöllner, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 75; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 210.

Wolframpräparate.

Die Wolframpräparate¹⁾ wollen trotz allen Anstrengungen keinen rechten Eingang finden. Beachtenswerth von neuen Wolframverbindungen ist das als Bleiweissurrogat empfohlene Wolframweiss²⁾ (wolframsaures Zinkoxyd). Die von Oesterreich aus empfohlene Phönixessenz³⁾ ist im wesentlichen eine Lösung von wolframsaurem Natron. Eine ausführliche und mit Sachkenntniss abgefasste Arbeit über die Wolframpräparate hat Hugo Ritter von Perger⁴⁾ veröffentlicht.

1) Jahresbericht 1857 p. 71; 1858 p. 242; 1859 p. 552; 1860 p. 548; 1863 p. 371; 1867 p. 287.

2) Polyt. Centralbl. 1868 p. 1188.

3) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 198.

4) v. Perger, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 338; Polyt. Notizbl. 1868 p. 1 u. 28.

β) Organisch-chemische Präparate.

Essigsäure.

Die Dichloressigsäure hat sich, nach Beobachtungen von A. Urner ¹⁾ in zahlreichen Fällen als ein ganz ausgezeichnetes Aetzmittel, insbesondere zur Vertreibung von Warzen, zur Zerstörung von Hühneraugen etc., bewährt, und verdienen deshalb die Resultate, welche Urner im klinischen Theil seiner Inaugural-Dissertation, von welcher Marquart in Bonn einen Separatabdruck veranstaltet hat, eine allgemeinere Bekanntwerdung und Verbreitung, besonders unter dem ärztlichen Publikum. Kleine Etais, welche mit Glasstäbchen versehene, mit genannter Säure gefüllte Gläschen enthalten, die sich besonders für die ärztliche Praxis eignen, sind gegenwärtig aus der chemischen Fabrik des Dr. L. C. Marquart in Bonn zu beziehen.

Buttersäure.

Um Buttersäure im Glycerin nachzuweisen, braucht man nach H. Perutz ²⁾ nur concentrirtes Glycerin mit starkem Alkohol und Schwefelsäure von 66° B. zu versetzen, es bildet sich sofort Buttersäureäther, welcher durch seinen charakteristischen Geruch nach Ananas leicht zu erkennen ist. Um die oft beträchtlichen Mengen Buttersäure bei der Reinigung des Glycerins zu gewinnen, werden die für weitere Reinigung des Glycerins unbrauchbar gewordenen Knochenkohlen mit Alkohol ausgewaschen (bevor man die Kohle wiederbelebt). Die

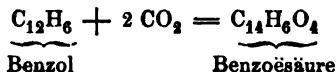
1) A. Urner, Polyt. Notizbl. 1868 p. 239; Polyt. Centralbl. 1869 p. 1344.

2) H. Perutz, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 258; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 422; Polyt. Centralbl. 1868 p. 638; Polyt. Notizblatt 1868 p. 79; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 85.

Buttersäure, welche als buttersaurer Kalk im Filtrirrückstand enthalten ist, wird hierbei von Alkohol aufgenommen und kann nun verwerthet werden, indem man entweder durch Vermischen mit Schwefelsäure direkt Buttersäureäther darstellt, oder indem man den Alkohol abdestillirt, den Kalk mit Oxalsäure fällt und die Buttersäure durch Rektifikation rein darstellt. Da die Fette oft stark mit Buttersäure verunreinigt sind, und manche Fabriken 100 bis 200 Centner Fett täglich zersetzen, so können, wenn auch nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. Buttersäure vorhanden ist, täglich 50 bis 100 Pfd. Buttersäure gewonnen werden, welche einen ziemlich hohen Preis hat.

Benzoëssäure.

Die Fabrikation von künstlicher Benzoëssäure¹⁾ macht grosse Fortschritte. Nicht nur dass A. W. Hofmann die Benzoëssäure aus Benzol und Kohlensäure darzustellen lehrte:



und die Gebr. Dépouilly sie im Grossen aus Naphtalin und Phtalsäure bereiten, ist es auch dem Fabrikanten Dalsace²⁾ in Saint-Denis bei Paris gelungen, die Benzoëssäure fabrikmässig aus Benzoylwasserstoff darzustellen, welchen er durch Oxydation von Cannizaro's Toluenylhydrat $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ (aus Chlortoluol und essigsauerm Kali) gewinnt. Die Details des Darstellungsverfahrens sind unter „Bittermandelöl“ beschrieben.

A. W. Hofmann³⁾ giebt in seiner Schilderung der Theerderivate auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 eine Darlegung des damaligen Standpunktes der Fabrikation der Benzoëssäure.

Merz⁴⁾ glaubt in der Säure $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_4$, die beim Kochen von Cyannaphtyl mit alkoholischer Kalilösung oder mit verdünnter Schwefel- und Salzsäure sich bildet, ein Surrogat der Benzoëssäure für deren industrielle Anwendungen gefunden zu haben. Die neue

1) Jahresbericht 1864 p. 704; 1867 p. 311.

2) Monit. scientif. 1868 p. 411 u. 412.

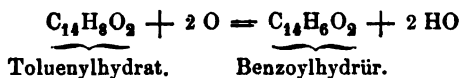
3) Rapports du Jury international; Paris 1868 Tome VII p. 287 (ferner im Monit. scientif. 1868 p. 407 und in Reimann, On Aniline etc., London 1868 p. 150).

4) Merz, Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 335.

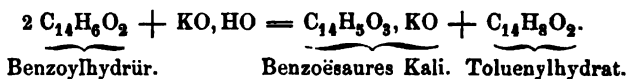
Säure — sie sei vorläufig Naphtyl-Benzoësäure genannt — ähnelt der Benzoësäure; sie ist geruchlos, löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schmilzt bei 140—141° und siedet bei 300°. Sie sublimirt in schönen Blättchen. Das Cyannaphtyl wird durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. sulfonaphtalinsaurem Kali mit $\frac{1}{2}$ Th. Cyankalium erhalten.

Bittermandelöl.

Vor wenigen Jahren noch suchte man Bittermandelöl künstlich durch Reduktion der Benzoësäure mittelst Natriumamalgam darzustellen ¹⁾, gegenwärtig bemüht man sich, Bittermandelöl im Grossen zu erzeugen, um es in Benzoësäure überzuführen. Nach den Notizen von P. Alfraise ²⁾ stellt der chemische Fabrikant Dalsace zu Saint-Denis bei Paris in der That bereits Benzoësäure aus solchem künstlichen Bittermandelöl dar. Letztere wird dargestellt, indem man im wesentlichen die Arbeiten Cannizaro's über das Toluenylhydrat ³⁾ zu Grunde legt. Durch Einwirkenlassen von Chlor auf Toluol entsteht Chlortoluol, durch Behandeln desselben mit essigsaurem Kali Toluenylacetat $C_{14}H_7O$, $C_4H_3O_3$, aus welchem durch Einwirkenlassen von Kalkhydrat Toluenylhydrat $C_{14}H_5O_2$ sich bildet. Dieser Körper wird durch vorsichtige Oxydation in Bittermandelöl übergeführt:



Durch Kochen mit concentrirter Kalilösung giebt das Benzoylhydrür benzoësaures Kali und Toluenylhydrat, welches letztere von neuem in Benzoylhydrür übergeführt werden kann:



Dussart ⁴⁾ sucht dem auf künstlichen Wege dargestellten Bittermandelöl die von der Parfümerie gewünschten Eigenschaften dadurch zu geben, dass er sein Präparat mit Blausäure versetzt.

1) Jahresbericht 1861 p. 496.

2) Monit. scientif. 1868 p. 411 u. 412.

3) Ch. Gerhardt, Lehrbuch der organ. Chemie, 1855; Bd. III p. 627.

4) Dussart, Monit. scientif. 1868 p. 212.

Nach Ch. Lauth und E. Grimaux¹⁾ verwandelt sich das Chlorbenzyl, wenn es mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 27° und dem zehnfachen Gewichte Wasser eine Stunde lang auf 100° C. erhitzt wird, in Bittermandelöl, wobei gleichzeitig eine bedeutende Menge Benzoësäure entsteht. Wird statt der Salpetersäure salpetersaures Bleioxyd angewendet, so wird mehr Bittermandelöl erhalten; durch 4stündiges Erhitzen von 10 Grm. Chlorbenzyl, 14 Grm. salpetersaurem Bleioxyd und 100 Grm. Wasser in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler wurden 11 Grm. schwefligsaures Bittermandelölnatrium erhalten, entsprechend 6,15 Grm. Bittermandelöl, während die theoretische Menge 8,4 Grm. beträgt. Leitet man während der Operation durch den Apparat Kohlensäure, um das Stickstoffoxyd zu entfernen, welches sich sonst in Salpetersäure verwandeln und weiter auf das gebildete Bittermandelöl einwirken könnte, so bildet sich keine Benzoësäure. Lauth und Grimaux halten diese Methode für zweckmässig zur fabrikmässigen Darstellung von Bittermandelöl und Benzoësäure (? d. Red.). — Essigsäures Benzyl liefert beim Behandeln mit Salpetersäure ebenfalls Bittermandelöl. — Wird Chlorbenzyl 6 Stunden lang in einem geschlossenen Gefäss mit Rosanilin oder salzsaurem Rosanilin und Alkohol auf 100° C. erhitzt, so entsteht ein sehr schönes und reines Violett. Das salzsaure Salz der neuen Basis ist amorph, goldgelb und in Wasser unlöslich; durch Natronlauge wird daraus die farblose, aber an der Luft sich rasch blau färbende Basis frei gemacht.

Glycerin.

A. Vogel²⁾ bespricht die Glycerinprüfung. Da sich das Glycerin in allen Verhältnissen mit Wasser vermischt und sich darin auflöst, so ist das im Handel vorkommende Glycerin stets als ein Gemenge aus Wasser und Glycerin zu betrachten, dessen wirklicher Werth indess natürlich von dem Gehalte an reinem wasserfreien Glycerin abhängt. Bei dem grossen technischen Verbrauch an Glycerin schien es von Interesse, den Werth der käuflichen Glycerinsorten auf eine einfache Weise bestimmen zu können; hierzu hat nun der Verf. das spec. Gewicht des Präparats benutzt, so dass man direkt aus dem

1) Ch. Lauth und E. Grimaux, *Compt. rend.* LXIII p. 918; *Deutsche Industriezeit.* 1867 p. 96.

2) A. Vogel, *Deutsche illustr. Gewerbezeit.* 1867 p. 321; *Deutsche Industriezeit.* 1867 p. 427; *Zeitschrift für analyt. Chemie* 1867 p. 476; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 348.

gefundenen spec. Gewichte einer Glycerinsorte deren Wassergehalt in Procenten ableiten kann¹⁾. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes bedient man sich eines gewöhnlichen Aräometers oder des 100 Grm. Fläschchens. Der Wassergehalt ergibt sich aus folgender Formel:

$$x = \frac{100 \, b \, (a - c)}{c \, (a - b)},$$

wobei a das spec. Gewicht des reinen Glycerins, b das des reinen Wassers und c der zu untersuchenden Glycerinsorte bezeichnet. Es ist durch Versuche dargethan, dass ein spec. Gewicht von 1,260 einem Gehalt von 98 Proc. wasserfreien Glycerins entspricht. Nach dieser Angabe ist das spec. Gewicht des reinen Glycerins zu 1,266 berechnet und diese Zahl der Formel zu Grunde gelegt worden. Hat man z. B. eine Glycerinsorte von 1,225 spec. Gewichte, so ergibt sich dessen Wassergehalt nach folgender Berechnung:

$$x = \frac{100 \times 1(1,266 - 1,225)}{1,225(1,266 - 1,000)} = 12,77 \text{ Proc. Wasser.}$$

Da das Glycerin mit dem Wasser nicht eine chemische Verbindung eingeht, sondern sich mit demselben, so viel bekannt, nur mechanisch mengt, so ist kaum vor auszusetzen, dass hierbei eine auf das spec. Gewicht wirkende Veränderung eintrete, welche auf diese Art der technischen Werthbestimmung von erheblichem Einfluss sein könnte.

Fr. Plate²⁾ (in Gotha) macht zu vorstehender Mittheilung Vogel's folgende Bemerkung: „Im Begriff, Vogel's Formel anzuwenden, finde ich, dass dieselbe einer ergänzenden Bemerkung bedarf und einer bedeutenden Vereinfachung fähig ist. Es muss nämlich ausdrücklich gesagt werden, dass x Gewichtsprocente sind, während man die bei Flüssigkeiten vielleicht noch öfter angewendeten Volumprocente durch eine ganz andere Formel erhält. Dann aber kann man solchen Formeln immer eine Gestalt geben, in der sie sich durch Einsetzen der betr. Zahlenwerthe erstaunlich vereinfachen. Das offenbar überflüssige b im Zähler musste diesen Gedanken schon nahe liegen. Mischt man überhaupt x Procente eines Stoffs vom spec. Gewicht b mit (100—x) Procenten vom spec. Gewicht a, so ist das spec. Gewicht c der Mischung:

$$\text{wenn x Volum-Procente sind: } c = \frac{x \cdot b + (100 - x) \cdot a}{100}$$

¹⁾ Vergl. Ch. Fabian's Untersuchungen über denselben Gegenstand, Jahresbericht 1860 p. 608.

²⁾ Fr. Plate, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 47.

$$\text{wenn } x \text{ Gewichts-Procente sind: } c = \frac{x}{b} + \frac{100 - x}{a} \cdot \frac{100}{a}$$

In seinen Untersuchungen österreichischer Weine theilt J. J. Pohl¹⁾ die Versuche König's über den Grad der Verdampfbarkeit des Glycerins mit. Man nahm absichtlich zu den Versuchen nur die kleine Menge von kaum 0,3 Grm., um sich ungefähr den bei Wein-Untersuchungen im Rückstande bleibenden Extraktmengen zu nähern und suchte die erforderliche Genauigkeit lieber durch grösste Sorgfalt bei der Untersuchung, sowie genaue Wägungen zu erzielen. Die Temperaturen, bei welcher das Glycerin im Luftbade erhitzt wurde, sind ebenfalls absichtlich geändert, um sich von der namhaften Verdampfungsfähigkeit desselben bei verhältnissmässig geringer Hitze zu überzeugen. Es betrug aber:

	Gramm:	Dauer der Erhitzung. Stunden	Temperatur. Grade Celsius	Gewichtsverlust. Procente	Gewichtsverlust. Procente v. Beginne der Versuche an
Die genommene Glycerin-Menge .	0,2706	—	—	—	—
Der Rückstand .	0,2050	3,25	90—100	24,24	24,24
" "	0,1850	2,50	100—105	9,75	31,63
" "	0,1717	4,00	85—95	7,19	36,51
" "	0,1585	3,50	95—100	7,69	41,42
" "	0,1470	3,50	95—100	7,25	45,66
" "	0,1310	2,75	98—105	10,89	51,59
" "	0,1110	3,00	100—110	15,26	58,98
" "	0,1020	3,75	86—90	8,11	62,30
" "	0,0747	2,50	150—110	26,74	72,38

In 28,75 Stunden verdampften also zwischen 85 bis 110° C., 72,38 Proc. Glycerin. Die erste bedeutende Gewichtsabnahme rührt entschieden nebst dem Glycerin- auch noch von einem Wasserverluste her. Die weiteren Gewichtsabnahmen sind jedoch unbedingt bloss durch Verdampfung des Glycerins entstanden. Es ist somit durch die eben angeführten Versuche der entscheidende Beweis für die Unzuverlässigkeit der Abdampfprobe zur Bestimmung des Extraktgehaltes vergohrener und noch Glycerin haltiger Flüssigkeiten, also auch für

1) J. J. Pohl, Untersuchungen österreichischer Weine; Wien 1864 p. 85.

deren Unzulänglichkeit zur Controlle anderer Extrakt-Bestimmungsweisen geliefert. Niemand kann nämlich daran zweifeln, dass das, insbesondere in Weinen vorkommende Glycerin, einen wesentlichen Bestandtheil ihres Extraktgehaltes bilde, dies aber einmal zugegeben, ist auch festgestellt, dass schon bei Trocknung des abgedampften Extraktes unter 100° C. namhafte Verluste am Extrakte stattfinden, somit der Extraktgehalt um ein Beträchtliches zu klein gefunden werden muss. Geschieht nun gar die Trocknung so lange, bis das Extrakt ein constantes Gewicht angenommen hat, d. h. alles Glycerin verdampft ist, so muss um so mehr die gefundene Extraktmenge zu klein ausfallen. (Die obigen Versuche klären auf, warum Weinextrakte nur so schwierig bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes getrocknet werden können; der Grund davon liegt ausschliesslich in der verhältnissmässig langsamen Verdampfbarkeit des Glycerin zwischen den Temperaturen 100° und 110° , welche im Weinextrakte durch das Vorhandensein der übrigen Bestandtheile nur noch vergrössert wird.) Dies haben auch neuere Versuche bestätigt.

Ueber das Glycerin als Lösungsmittel für Stärke, Zucker und Gummi hat A. Vogel¹⁾ Versuche angestellt. Erwärmt man Glycerin mit Kartoffelstärkemehl in einem Kolben, so bildet sich eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigem Stehen ein Bodensatz absetzt. Die überstehende klare Flüssigkeit färbt sich mit Jodtinktur deutlich blau und enthält, wie der Verf. nachgewiesen hat, die Stärke nicht bloß suspendirt, sondern wirklich gelöst. Die Haltbarkeit dieser Lösung zeigte sich grösser, als die von wässrigem Kleister, indem die Glycerinstärkelösung nach dem Verlaufe einiger Wochen noch die unveränderte Reaktion mit Jodtinktur ergab. Zur Bestimmung der Löslichkeit des Zuckers und Gummi's in Glycerin wurde Zucker und Gummipulver mit Glycerin erwärmt in der Art, dass nach dem Abkühlen der Ueberschuss der zur Lösung verwandten Substanzen auf dem Boden des Gefässes abgelagert blieb. Die Concentration der Lösung ergab sich in bekannter Weise aus dem Vergleiche der spec. Gewichte. Nach mehrfach wiederholten und unter sich wol übereinstimmenden Versuchen lösen 2,5 Thle. Glycerin 1 Th. Rohrzucker und 3,5 Thle. Glycerin 1 Th. Gummi auf. Ueber die technische Anwendung dieser Löslichkeitsverhältnisse behält sich der Verf. weitere Mittheilung vor.

1) A. Vogel, Illustr. deutsche Gewerbezeit. 1868 p. 50; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 136.

Nitroglycerin.

Bei der Darstellung eines so gefährlichen Präparates wie des Nitroglycerins, ist eine genaue Beschreibung der einzelnen Operationen und gewissenhafte Befolgung derselben von Wichtigkeit. In der nachstehenden Beschreibung folgen wir im Wesentlichen dem von E. Kopp¹⁾ angegebenen Verfahren. Vor allem muss das angewendete Glycerin möglichst concentrirt, weder alkalisch noch sauer und frei von Kalk, Bleioxyd und Chlornatrium sein. Anstatt der beiden Säuren Schwefelsäure und Salpetersäure für sich wendet man am besten das eigen für die Zwecke der Darstellung von Nitroglycerin (oder Schiessbaumwolle) dargestellte Säuregemisch

von 3 Th. Schwefelsäure von 66° B. und

1 „ rauchender Salpetersäure von 49—50° B.

an. Dieses Gemisch — wir schlagen für dasselbe den technischen Namen Nitrirsäure vor — raucht minder als die rauchende Salpetersäure für sich und hat daher beim Gebrauch grosse Vorzüge vor letzterer. Es greift ferner Gefässe aus Gusseisen und Schmiedeeisen nicht an und kann mithin in solchen Gefässen (anstatt in zerbrechlichen steinzeugenen oder gläsernen Ballons) transportirt werden. Die zur Darstellung des Nitroglycerins erforderlichen Geräthschaften sind:

a) ein grosses Gefäss aus Steinzeug (Fig. 16), welches nicht nur zum Waschen des fertigen Nitroglycerins, sondern auch als Kühlgefäss während der Bereitung Anwendung findet;



Fig. 16.

b) ein gusseisernes Gefäss (Fig. 17), in welchem die Umwandlung des Glycerins in Nitroglycerin ausgeführt wird. Dieses Gefäss ist aussen und innen mit einer Marke versehen, welche anzeigt, wie weit dasselbe bei jeder Operation mit Säure angefüllt werden müsse;

c) eine Mensur aus Weissblech (Fig. 18) oder aus Porcellan, die innen ebenfalls mit Marke versehen ist und dazu dient, das Glycerin abzumessen und in die Nitrirsäure zu giessen;

d) ein grosser Glastrichter mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Glasrohr (Fig. 19), um das Nitroglycerin vollständig von dem Wasser

1) E. Kopp, Sur les applications et la préparation simplifiée de la Nitro-Glycérine, Paris 1868. (Vom Verf. mitgetheilt. Auszüge davon: Monit. scientif. 1868 p. 182; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1276; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 245.)

zu trennen. Dieser Trichter steht auf einem mit entsprechender Oeffnung versehenen Brete, das auf zwei Mauern liegt, die hoch genug sind, um unter den Trichter eine Flasche zu stellen, die das Nitroglycerin aufnehmen soll. Endlich ist noch ein eiserner Stab zum Umrühren der Flüssigkeit während des Eingießens des Glycerins

Fig. 17.



Fig. 18.

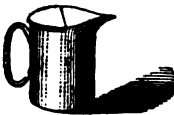


Fig. 20.



Fig. 19.

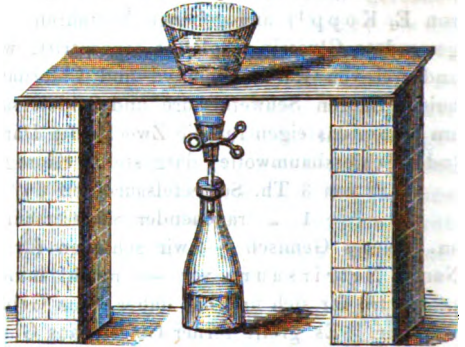
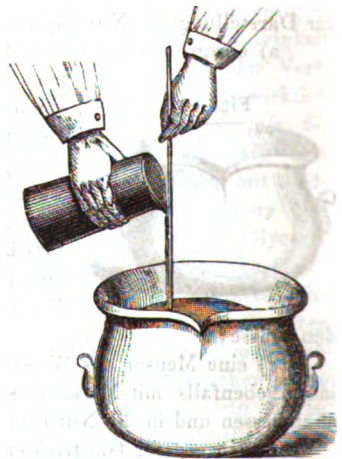


Fig. 21.



nöthig. Dieser Stab ist mit einer rothen Marke versehen, welche die Höhe angiebt, bis zu welcher die Säure in dem gusseisernen Gefässe steigen darf, weil zuweilen die sich bildenden Dämpfe das Niveau der Flüssigkeit zu sehen verhindern. Die Darstellung des Nitroglycerins geht in folgender Weise gefahrlos vor sich: In das Steinzeuggefäß

(Fig. 16) bringt man zunächst 5 — 6 Liter eiskaltes Wasser, füllt das eiserne Gefäß (Fig. 17) bis zur Marke mit der Nitrirsäure an und stellt dann letzteres in das Steinzeuggefäß. Hierauf misst man mit der Mensur (Fig. 18) das Glycerin ab und gießt es in einem dünnen Strahle, unter öfterem Absetzen und kreisförmigen Umrühren in die Nitrirsäure (Fig. 20). Auf 350 Grm. Glycerin rechnet man 2800 Grm. Nitrirsäure. Nachdem alles Glycerin eingetragen, rührt man noch 4 — 5 Minuten tüchtig um. Die sauern Dämpfe vermindern sich und bald sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit das Nitroglycerin als eine ölartige Schicht sich abscheiden. Um das so erhaltene Präparat von der Säure zu trennen, entfernt man das eiserne Gefäß aus dem Kühlwasser und benutzt nun letzteres zum Füllen und zum Waschen des Nitroglycerins. Zu diesem Behufe gießt man den Inhalt des eisernen Gefäßes in das Wasser in steinerne Behälter (Fig. 21). Das Nitroglycerin scheidet sich sofort am Boden des Gefäßes in Gestalt eines gelblich gefärbten dicken Oeles ab. Zur Beförderung der Absonderung des Präparates rührt man die Flüssigkeit mit einer Weidenruthen um. Das saure Wasser trennt man von dem Nitroglycerin theils durch Decantiren, theils mit Hülfe des Scheidetrichters (Fig. 19). Die Ausbeute an Nitroglycerin beträgt 500 — 700 Grm. (auf 350 Grm. Glycerin). In einer Stunde können 3 — 4 Operationen ausgeführt werden. Da, angesichts der grässlichen Unglücksfälle, die beim Transport und bei fahrlässigem Aufbewahren des Nitroglycerins durch Explosion desselben in jüngster Zeit in Belgien, in Newcastle, in Sydney, in Stockholm, in Bochum etc. sich ereignet haben, so macht E. Kopp den nicht genug zu beachtenden Vorschlag, das Nitroglycerin nie zu transportiren, sondern den für einen Tag erforderlichen Bedarf an Ort und Stelle des Verbrauches selbst darzustellen ¹⁾).

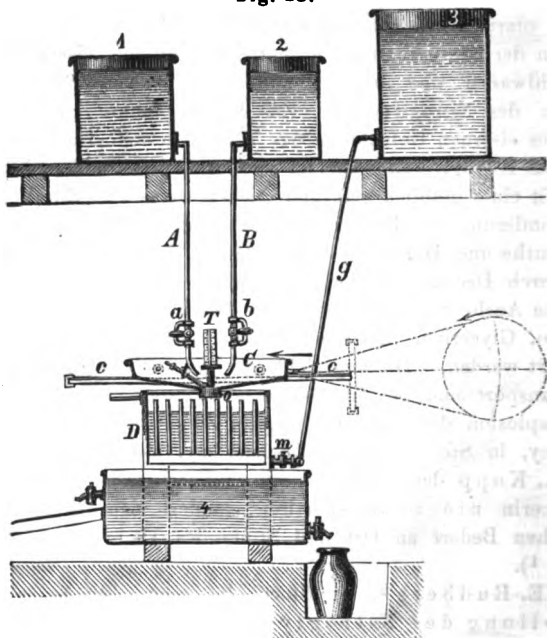
A. E. Rudberg ²⁾ (in Stockholm) empfiehlt zur gefahrlosen Darstellung des Nitroglycerins folgenden Apparat, der in Fig. 22 in der Vorderansicht, Fig. 23 im Längendurchschnitt dargestellt ist. Nach dem Abwägen der Rohmaterialien wird in einer aus Blei bestehenden Kufe, welche in einem mit kaltem Wasser gefüllten grösseren Gefässe steht, das Säuregemisch bereitet, wobei viel Wärme frei wird. Nach vollständigem Erkalten wird dieses Gemisch in das Gefäß Nr. 1 abgezapft oder eingefüllt. In das Gefäß Nr. 2 kommt das zu verarbeitende Glycerin und die Kufe Nr. 3 wird mit

1) Herr Alfred Keller in Saverne (*Bas-Rhin*) liefert auf Verlangen nicht nur höchst concentrirtes Glycerin und die Nitrirsäure, sondern auch alle zur Nitroglycerindarstellung erforderlichen Gefässe und Geräthe.

2) A. E. Rudberg, Dingl. Journ. CLXXVII p. 207.

kaltem Wasser angefüllt. An diesen sämtlichen Gefässen sind mit Hähnen versehene Abflussröhren angebracht, welche die Flüssigkeit in einen, treppenartig vertheilte Gefache enthaltenden Canal *D* leiten. Dieser Canal ist mit Blei ausgefüttert und liegt in einem Holztroge, an dessen Rändern er so befestigt ist, dass kein Wasser in ihn eindringen kann. Die Abflussröhren der Kufen Nr. 1 und 2 münden in einen, mit dem Trichter *C* versehenen Kasten; dieser Trichter ist über

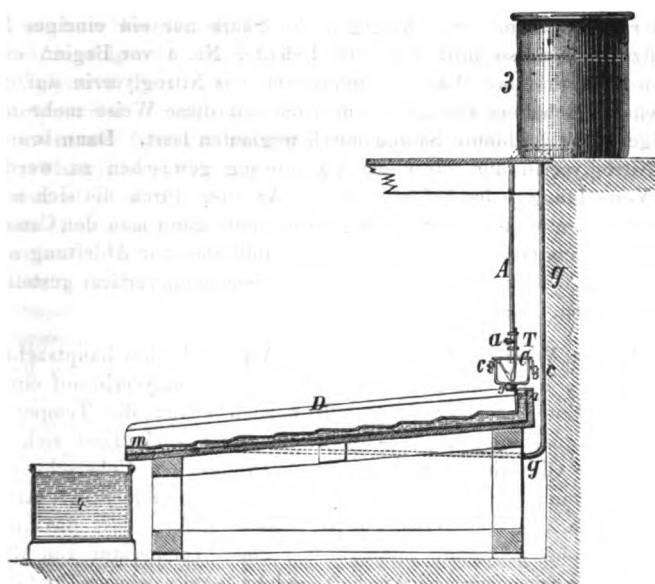
Fig. 22.



dem oberen Theile des gedachten Canales pendelähnlich aufgehängt oder ruht auf Rädern auf einem Schienenwege, so dass ihm, wie aus den punktirten Linien in Fig. 22 ersichtlich ist, mittelst einer Lenkstange und einer Kurbel eine continuirliche hin- und hergehende Bewegung mitgetheilt werden kann. In dem Rohre dieses Trichters *C* ist ein Thermometer *T* angebracht. Das Rohr *g* des Gefässes Nr. 3 mündet in den unteren Theil des den Bleicanal *D* umschliessenden Troges in der Weise, dass in Folge des Oeffnens des Hahnes *m* das Wasser in den zwischen dem Canale und dem Troge befindlichen Raum eintreten und ihn ausfüllen kann. Die unteren Enden der zu

den Kufen Nr. 1 und Nr. 2 gehörenden Abflussröhren *A* und *B* sind schwach gekrümmt, so dass sie an zwei einander gegenüber liegenden Stellen der Kugel des zwischen ihnen befestigten Thermometers *T* ausmünden, wie Fig. 22 zeigt. Auf diese Weise tritt das Säuregemisch mit dem Glycerin gerade unter der Thermometerkugel zusammen und die durch die stattfindende Reaktion erzeugte höhere Temperatur kann an den beiden Thermometern *T* und *t* abgelesen werden.

Fig. 23.



Der Gang der Operation ist nun leicht zu verstehen. Zunächst öffnet man den Hahn *m* des Rohres *g*, damit der Boden und die Wände des Bleicanales *D* von einem ununterbrochenen Strahle kalten Wassers gespült werden, dessen Zulauf aus der Kufe Nr. 3 in der Weise zu reguliren ist, dass der Raum zwischen dem Canale und dem ihn umgebenden Holztroge beständig frisch gefüllt erhalten wird, indem das Wasser aus diesem Raume durch das Rohr *n* abläuft. Dann öffnet man den Hahn *a* des Rohres *A*, damit das Säuregemisch aus dem Gefässe Nr. 1 in den Trichter *C* treten kann, wobei es über die Kugel des Thermometers *T* hinwegläuft. Hierauf wird der Trichter in oscillirende Bewegung gesetzt, so dass sein Rohr *o* sich abwechselnd über den verschiedenen Gefachen oder Abtheilungen des Canales

befindet. Sobald die Säure aus allen diesen Abtheilungen gleichzeitig herauszurinnen beginnt, öffnet man den Hahn *b* des Rohres *B*, so dass das Glycerin zufließen und mit der Säure sich vermischen kann. Sobald dieses Gemisch der Säuren mit dem Glycerin den Bleicanal durchlaufen hat, ist die Reaktion vollständig vor sich gegangen und das Ganze läuft in den grossen Behälter Nr. 4, in welchem das Nitroglycerin sich in Form einer auf dem Säuregemische schwimmenden Oelschicht abscheidet. Hierauf wird es decantirt und mit Wasser und einer Sodalösung gewaschen. In diesem Falle kann man dieselbe Säure nach einer mit geringen Kosten verbundenen Concentration wieder gebrauchen. Soll hingegen die Säure nur ein einziges Mal benutzt werden, so füllt man den Behälter Nr. 4 vor Beginn einer neuen Operation mit Wasser, worauf sich das Nitroglycerin auf dem Boden des Behälters absetzt und man das auf diese Weise mehr oder weniger stark verdünnte Säuregemisch weglaufen lässt. Dann braucht das Nitroglycerin nur mit einer Alkalilösung gewaschen zu werden. Zur Vermeidung jeder Belästigung der Arbeiter durch die sich möglicherweise entwickelnden Salpetrigsäuredämpfe kann man den Canal *D* mit einem aus Glas bestehenden Deckel und einer zur Ableitung aller gasförmigen Nebenprodukte nach aussen dienenden, vertical gestellten Esse versehen.

Der im Vorstehenden beschriebene Apparat besitzt hauptsächlich den Vorzug, dass eine grosse Quantität von Nitroglycerin auf einmal und ohne Unterbrechung dargestellt werden kann; die Temperatur lässt sich constant unter $+30^{\circ}\text{C}$. erhalten; auch lässt sich der Zufluss des Glycerins genau reguliren, so dass ein Ueberschuss an dieser Substanz, welcher zu neuen Verbindungen anderer Art Anlass geben würde, leicht zu vermeiden ist. Es steht fest, dass das bisher in den Handel gebrachte Sprengöl bei einer Temperatur von 6°C . unter Null gefriert, eine Eigenschaft, welche bereits schwere Unglücksfälle nach sich gezogen hat, namentlich wenn die Manipulation dieser Substanz Leuten anvertraut wurde, denen diese Thatsache unbekannt war.

Zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat der Verf. ein Fabrikationsverfahren ersonnen, mittelst dessen ein bei selbst sehr niedriger Temperatur nicht gefrierendes Sprengöl dargestellt werden kann. Dieses Verfahren besteht in einem Zusatze von Benzol, Nitrobenzol oder einer anderen, im Nitroglycerin leicht löslichen Substanz zu dem letzteren. In Folge einer derartigen Behandlung bietet das Sprengöl beim Transporte etc. weit weniger Gefahr dar, und detonirt doch ebenso leicht und mit derselben Kraftentwicklung, als das auf gewöhnliche Weise dargestellte Präparat.

F. Tilberg¹⁾ lieferte Beiträge zur Kenntniss des Nitroglycerins²⁾. Die verschiedenen unter sich abweichenden Angaben über die Giftigkeit des Nitroglycerins, brachten den Verf., der sich mit Untersuchungen darüber beschäftigen wollte, auf die Vermuthung, dass das von den verschiedenen Experimentatoren angewandte Präparat ungleiche Zusammensetzung gehabt haben müsse, wofür ja auch schon positive Angaben sprachen. Denn nach Williamson und Railton ist es ein Trinitroprodukt, nach de Vry ein Binitroprodukt. Einige geben als spec. Gew. 1,28, andere 1,59 — 1,6 an. Der Verf. stellte einige Versuche mit dem von der Stockholmer Fabrikgesellschaft gelieferten Produkt an und gelangte dabei zu folgendem Ergebniss. Gegen Kalilauge verhielt sich das Nitroglycerin ganz anders als wie von Williamson und Railton berichtet wird. Während letztere als einfache Produkte der Zersetzung Salpeter und Glycerin erhielten, beobachtete der Verf. das Auftreten einer Menge von Nebenprodukten, wie Ammoniak, Cyan, Oxalsäure, Huminsäuren und salpetrige Säure. Bei der Verbrennung im luftleeren Raum mit Kupferoxyd und Kupfer resultirten 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff. Darnach ist das schwedische Nitroglycerin ebenfalls ein Trinitroprodukt. Eigenthümlich war sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin es sich ohne Färbung und Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit löste. Dabei entstand eine gepaarte Säure, welche mit Basen krystallisirende Salze bildet, und unter diesen hat der Verf. das am leichtesten krystallisirbare Kalisalz näher untersucht. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen und giebt salpetrige Säure und Dämpfe vom Geruch des Akroleins aus; der kohlige Rückstand von saurer Reaktion hinterlässt gegläht neutrales Kalisulfat. Erhitzt man es im Glasrohr bloß bis 120°, so wird es zu einer weissen matten Masse, die bei Zusatz von Wasser schwere ölige Tropfen von den Eigenschaften des Nitroglycerins abscheiden lässt, während im Wasser sich saures Kalisulfat vorfindet. Bei der Verbrennung erhält man auf 8 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickstoff. Wenn man Nitroglycerin als ein durch NO_4 substituirtes Glycerin betrachtet und annimmt, dass die neue Säure sich zum Nitroglycerin wie die Glycerinschwefelsäure zum Glycerin verhält, so sind in der neuen Säure nur 2 Aeq. H durch NO_4 ersetzt und sie muss demnach *Binitrolycerinschwefelsäure* sein. Es konnte das bei der Zersetzung des Kalisalzes auftretende Nitroglycerin nicht in hinreichender Menge beschafft werden, um zu einer Analyse zu dienen,

1) F. Tilberg, Oefvers. af Akad. Förh. 1868, 25 No. 2 p. 75; Journ. f. prakt. Chemie CV p. 254.

2) Vergl. ferner Adriani, Chemic. News 1868 No. 422 p. 11.

aber wenn die vorige Schlussfolgerung richtig ist, dann muss dieses Nitroglycerin, was aus der Zersetzung resultirt, Binitroglycerin sein.

Das königl. preuss. Oberbergamt zu Dortmund ¹⁾ hat eine Anweisung über Aufbewahrung und Behandlung des Nobelschen Sprengöles auf den Gruben des Distrikts vertheilen lassen, welche sehr zweckmässige Vorschriften enthält und aus der wir nachstehend einige Punkte von allgemeinerem Interesse wiedergeben. — Das Sprengöl ist im Allgemeinen mit noch grösserer Vorsicht wie das Schiesspulver zu behandeln. Namentlich muss man sich hüten, weder gefrorenes, noch flüssiges Sprengöl mit Hammer oder Beilschlägen zu behandeln, die Gefässe, welche dasselbe enthalten, einer Erschütterung auszusetzen oder sich demselben mit offenem Licht zu nähern. Das Sprengöl ist sehr giftig und wirkt nicht nur innerlich, sondern auch schon durch blose Berührung mit der Haut schädlich. — Die üblen Folgen der unvollkommenen Verbrennungsprodukte des Nitroglycerins werden durch lebhaften Wetterzug beseitigt. Wenn zur Aufbewahrung desselben gut verschlossene, feuerfeste Räume fehlen, so werden die Packflaschen mit Nitroglycerin am besten unter Wasser aufbewahrt. Dieselben sind unter allen Umständen so aufzustellen, dass die Oeffnung nach oben gekehrt ist, und dass sie weder selbst fallen, noch durch herabfallende Gegenstände beschädigt werden können. Zum Verschluss der Gefässe sind Korkstöpsel, nicht Glasstöpsel, anzuwenden und empfiehlt es sich, dieselben in dem Hals nur lose einzusetzen. Beim Oeffnen der Flasche sind die Pfropfen vorsichtig und unter Vermeidung jeder Erschütterung herauszuheben. Das Ueberfüllen des Sprengöles aus einem Gefäss in das andere muss behutsam erfolgen. Man bedient sich hierzu eines Trichters, eines durchbohrten, mit Ausgussrohr versehenen Korkstopfens, eines Hebers oder eines Krahns am Boden der zu leerenden Flasche. Jedes Vorbeigiessen und Ueberlaufen der Flüssigkeit ist hierbei zu vermeiden. Hat ein solches dennoch stattgefunden, so ist das vergossene Sprengöl mit einem Lappen, Schwamm, Werg etc. sorgfältig und vorsichtig aufzuwischen und letztere Gegenstände sind demnächst zu vergraben. — Um gefrorenes Sprengöl aufzutauen, wird das dasselbe enthaltende Gefäss, nachdem der Kork gelockert worden, in lauwarmes Wasser getaucht und hierin so lange stehen gelassen, bis sämmtliches Sprengöl in den flüssigen Zustand übergegangen ist. Es ist mit der grössten Gefahr verbunden, Sprengöl aus einer Flasche zu giessen, in welcher sich dasselbe theilweise noch in gefrorenen Stücken befindet. Die Verwandlung des methylierten (inexplosiven) Sprengöls ²⁾ in explosives geschieht durch

1) Berggeist 1868 No. 1; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 269.

2) Jahresbericht 1866 p. 297; 1867 p. 319.

Behandlung mit Wasser und reicht das zwei- bis dreifache Volumen Wasser hin, um fast alles Nitroglycerin am Boden des Gefässes unverändert abzuscheiden. Man bedient sich hierzu einer sogenannten Abscheidungsflasche, wie sie von Alf. Nobel & Co. in Hamburg geliefert werden, oder einer Flasche, welche unten mit einem Abschlusskrahnen versehen ist. Es ist zweckmässig, nicht mehr Sprengöl als den Bedarf für eine Schicht umzuwandeln. Die grosse Leichtentzündlichkeit des Holzgeistes und seiner Dämpfe verbietet die Vornahme dieser Manipulation bei offenem Licht. — Die Flaschen, in welchen das Sprengöl den Arbeitern übergeben wird, bestehen aus Blech oder Glas, und sind in letzterm Fall mit einer schützenden Umhüllung zu umgeben, in welcher an diametral gegenüberliegenden Seiten ein längs-laufender Schlitz ausgespart sein kann. Behufs des bequemen Transports werden die Flaschen mit einem den Boden umfassenden Tragriemen versehen. Das Sprengöl darf nur in dichten Patronen in die Bohrlöcher gebracht, keinenfalls in die letzteren hineingegossen werden. — Die Patronen werden aus Glas, Blech, Gummi, Guttapercha angefertigt. Will man Papier benutzen, so empfiehlt sich für diesen Zweck das Actendeckelpapier; Patronen aus Schreibpapier erhalten so viele mit Leim oder Kleister übereinander geklebte Lagen, dass sie mit den Fingern nicht leicht zusammengedrückt werden können. Den Durchmesser der Patronen macht man ca. $\frac{1}{4}$ Zoll kleiner als den tiefsten Theil des Bohrloches. Die gefüllte Patrone wird mittelst hölzerner Ladestöcke langsam und ohne Gewalt zu gebrauchen in das Bohrloch hineingeschoben. Ebenso wird der Besatz mit einem hölzernen Stampfer sanft angedrückt, jedes Feststampfen aber vermieden. Als Besatzmaterial ist nur Wasser, lose aufgeschütteter Sand oder Letten nudeln zu verwenden. Zum Entzünden der Schüsse werden Sicherheitszünder mit am untern Ende aufgesteckten Zündhütchen oder kleine mit Jagdpulver gefüllte Patronen von Holz oder geleimten Papier verwendet, welche mittelst einer Zündschnur oder eines Zündhalmes in Brand gesetzt werden. Das Zündhütchen oder die Patrone ist an die Zündschnur mit einem Stoff zu kleben, zu dessen Erweichung kein Feuer erforderlich ist, z. B. Wachs, Pech. Ist der Schuss nicht losgegangen oder eine Pfeife stehen geblieben, so ist das nächste Bohrloch, namentlich bei rissigem oder klüftigem Gestein, nicht unter 8 Zoll davon anzusetzen, auf keinen Fall auf einem Schnitt, welcher nach dem alten Bohrloche führt. — Die einer Kameradschaft von Arbeitern übergebene Menge Sprengöl darf den voraussichtlichen Bedarf einer Schicht, jedenfalls aber 2 Pfd. nicht überschreiten. Die Aufbewahrung der Patronen oder Flaschen während der Arbeit geschieht am besten in einem verschlossenen unverrückbaren Holzkasten, der in einer Entfernung von nicht unter 15 Lachtern vom Arbeitspunkt so angebracht

ist, dass dieselbe bei einer Erschütterung des Kastens nicht umfallen können.

Im Jahre 1868 haben mehrere verhängnissvolle Explosionen von Nitroglycerin stattgefunden, so auf der Königsgrube in Oberschlesien ¹⁾, in Belgien ²⁾, in Stockholm ³⁾, in Newcastle ⁴⁾, in Sydney ⁵⁾ etc. etc.

Ueber Nobel's Dynamit ⁶⁾ sind zahlreiche weitere Mittheilungen von Nobel selbst, dann von v. Hingenau, J. Fuchs u. A. ⁷⁾ erschienen, die dasselbe als ein neues Sprengmaterial im hohen Grade beachtenswerth erscheinen lassen. Das Wesentliche dieser Mittheilungen ist folgendes: Das Dynamit erscheint als ein bräunliches Pulver, fast wie feines, schwach angefeuchtetes Sägemehl, ist geruchlos, fühlt sich etwas fettig an und besteht aus 75 Proc. Nitroglycerin und 25 Proc. poröser Kieselerde (Infusorienerde) und es würde demnach nur $\frac{3}{4}$ der Sprengkraft des Nitroglycerin besitzen. Für die Praxis liegt aber in der grössern Concentration der Kraft des Nitroglycerin kein Vorthail; da dieses nicht direct in die Bohrlöcher eingegossen werden darf, weil es sich sonst leicht in Gesteinsspalten verzieht und so zu Explosionen Veranlassung geben kann, so muss es in Patronen gefüllt werden, die einen nicht unbeträchtlichen Spielraum erfordern. Das Dynamit dagegen giebt dem leichtesten Drucke nach, so dass es das Bohrloch vollständig ausfüllen kann. Mit seiner grossen Sprengkraft verbindet das Dynamit eine ausserordentliche Sicherheit gegen unbeabsichtigte Explosionen, wie Versuche in England angestellt beweisen; eine preussische Militärcommission bezeichnete daher dasselbe kürzlich als das gefahrloseste aller bekannten Explosionsmittel. Auf den ersten Augenblick erscheint es auffallend, dass das Nitroglycerin durch einfache Absorption eine so tiefgehende Umwandlung seiner wesentlichen Eigenschaften erleidet; es ist aber zu berücksichtigen, dass der grösste und fast einzige Nachtheil des Nitroglycerins eine flüssige Form ist; wäre es bei gewöhnlicher Temperatur fest, so

1) Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 85.

2) Monit. scientif. 1868 p. 620.

3) Chemic. News 1868 No. 446 p. 300.

4) Monit. scientif. 1868 p. 573; Bullet. de la société d'encouragement 1868 p. 246.

5) Chem. News 1868 No. 446 p. 296.

6) Jahresbericht 1867 p. 246.

7) Mechanic's Magazine 1868 p. 246; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 356; CLXXXIX p. 432; CXC p. 124; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 78, 88, 279, 325, 402; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 126; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1313; Breslauer Gewerbebl. 1867 p. 88; Polyt. Notizbl. 1868 p. 37; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 399.

würde kaum je ein Unglücksfall damit vorgekommen sein, trotz Allem was über die Gefährlichkeit des gefrorenen Nitroglycerin geschrieben worden ist. Fast alle mit Nitroglycerin vorgekommenen Unfälle sind nach Nobel durch Lecken der Gefässe zu erklären, das sehr schwierig zu verhüten ist. Fässer sind für ölige Flüssigkeiten nicht dicht genug und die Eigenschaft des Nitroglycerin, beim Gefrieren sich auszudehnen, hat zur Anwendung von Zinnkästen für die Verpackung geführt. Diese Kästen bleiben wenigstens einen Monat lang unverpackt in der Fabrik, damit ihre Dichtigkeit constatirt werden kann, und doch kommen fast bei jeder Versendung ein oder mehrere Fälle von Undichtheit vor, wahrscheinlich in Folge des Druckes, dem das Zinn ausgesetzt ist, wenn die eingeschlossene Luft, sowie das Nitroglycerin sich beim Steigen der äussern Temperatur ausdehnt. Von dem Dynamit sind bis Mitte 1868 über 1000 Ctr. verkauft worden; der schlimmste Unfall, den dasselbe veranlasst hat, ist der, dass einem Mann, welcher eine angezündete Patrone in der Hand hielt, bis sie explodirte, der Arm abgerissen wurde; Unfälle dieser Art sind offenbar bei keiner explodirenden Masse zu vermeiden. Neben dem Vortheile des festen Zustandes hat das Dynamit im Vergleich mit dem Nitroglycerin noch verschiedene andere; seine Empfindlichkeit gegen Stösse ist bedeutend geringer und es wird durch Feuer nicht zur Explosion gebracht. Die Ersparniss an Handarbeit im Bohren von Sprenglöchern, welche das Dynamit ermöglicht, lässt sich nicht wol allgemein genau angeben; sie ist verschieden nach der Art des Gesteines, der Schichtenlage etc., doch lässt sich annehmen, dass die Anwendung von Dynamit oder Nitroglycerin die gesammten Sprengkosten um wenigstens $\frac{1}{3}$ vermindert und zwar durch Ersparniss an Handarbeit, da die Kosten des Sprengmittels selten mehr als 10 Proc. der Gesamtkosten ausmachen. Die Ersparniss an Handarbeit, welche das Dynamit ermöglicht, ist dessen grösster Vorzug; nächstdem ist aber die daraus folgende Zeitersparniss von Wichtigkeit, da fast jede Grube ein Interesse daran hat, den Betrieb ihrer Schächte etc. möglichst zu beschleunigen, sowie der Umstand, dass Wasser auf die Wirksamkeit desselben keinen Einfluss hat. Ausserdem bedarf es keinen Besatz, so dass die zahlreichen beim Besetzen der Bohrlöcher vorkommenden Unfälle beseitigt werden. Ein wesentlicher Nachtheil wäre es dagegen, wenn die Dämpfe von Nitroglycerin und Dynamit, wie oft behauptet wird, schädlich auf die Gesundheit der Arbeiter einwirkten. Dieser Vorwurf wird aber schon dadurch widerlegt, dass diese Sprengmittel in einer grossen Zahl von Gruben täglich angewendet werden, ohne dass die Arbeiter im geringsten klagen. Thatsächlich ist nur, dass das Nitroglycerin, wenn es sich aus dem Bohrloche in Gesteinsspalten zieht, nicht vollständig explodirt und, wenn es sich in die Atmosphäre

zerstreut, heftige Kopfschmerzen verursacht. Dem lässt sich bei Nitroglycerin leicht durch Anwendung von Patronen entgegenwirken; bei Dynamit fällt wegen dessen festen Zustandes dieser Uebelstand ganz weg und sind auch seit Einführung desselben durchaus keine Klagen laut geworden. Das Dynamit ist erst seit so kurzer Zeit in den Handel eingeführt, dass seine Verbreitung noch keine grosse sein kann; da es aber in allen Eigenschaften, ausser in Bezug auf seine Gefährlichkeit, dem Nitroglycerin so nahe steht, so können die mit dem letztern erhaltenen Resultate einen Maassstab für seinen commerciellen Werth abgeben. Es wurden nun z. B. in Schweden an Nitroglycerin verkauft:

im Jahre 1865	32,258 Pfd.
" " 1866	48,785 "
" " 1867	76,575 "
in der ersten Hälfte des Jahres 1868	64,293 "

Der Verbrauch hat also stetig und rasch zugenommen; er ist nicht enorm hoch, aber Schweden ist auch kein sehr produktives Land und Cornwall allein verbraucht jährlich 3 Mal so viel Schiesspulver als ganz Schweden. Wenn daher in letzterem Land 221,900 Pfd. Nitroglycerin verbraucht worden sind, die an Wirksamkeit wenigstens $2\frac{1}{2}$ Mill. Pfd. Schiesspulver entsprechen, so bezeichnet dies wol jedenfalls einen entschiedenen Erfolg des neuen Sprengmittels, zumal 1 Pfd. desselben so viel kosten als 8 Pfd. Schiesspulver, somit die Consumenten wol Veranlassung haben, sich gründlich über die Brauchbarkeit desselben zu unterrichten. Die Verbreitung des Dynamit in Schweden ist jedenfalls dadurch sehr begünstigt worden, dass bei dem Transport, der Aufbewahrung und dem Verbräuche der obigen Menge kein ernster Unfall und jedenfalls weniger kleinere Unfälle vorgekommen sind, als sich bei Anwendung von Schiesspulver ergeben haben würden. (Die wiederholten Explosionen der schwedischen Nitroglycerinfabrik erwähnte freilich Nobel nicht.) Dieser Umstand ist jedenfalls dem Klima Schwedens zu verdanken, welches fast das ganze Jahr hindurch das — bei 10° C. erstarrende — Nitroglycerin in gefrorenem Zustand zu transportiren gestattet. — In England ist das Nitroglycerin, trotz des starken Vorurtheiles dagegen, in den Steinbrüchen von Nordwales seit 1866 fortwährend angewendet worden und ist bei den Arbeitern sehr beliebt; zwei Schieferbrüche allein haben in dieser Zeit über 18,000 Pfd. verbraucht und doch kommen die Vortheile desselben in Schieferbrüchen bei Weitem nicht in dem Maasse zur Geltung, wie in hartem Gestein.

Schiessbaumwolle.

Ueber den Transport von Schiessbaumwolle auf Eisenbahnen sind beachtenswerthe Mittheilungen von Wilson und Prentice erschienen ¹⁾. Die in Newcastle und an anderen Orten in England beim Transport von Nitroglycerin in Folge Vernachlässigung der erforderlichen Vorsichtsmaassregeln vorgekommenen Unglücksfälle haben bei den Directionen der Eisenbahnverwaltungen ein Misstrauen gegen alle explosiven Substanzen, welche nicht Schiesspulver sind, hervorgerufen. Nach Notizen der *Pall Mall Gazette* ist dieses Misstrauen jetzt in einem solchen Grade gestiegen, dass die Erlaubniss zum Transport der zur Sprengarbeit bestimmten comprimierten Schiessbaumwolle auf den Eisenbahnen häufig versagt wird, obgleich die für den Transport von Schiesspulver geltenden Vorschriften zum Schutze gegen mögliche Unfälle durch Schiessbaumwolle mehr als hinreichend sind. Zur Ermittelung der mit dem Eisenbahntransport von comprimierter Schiessbaumwolle möglicherweise verbundenen Gefahren führte Wilson, Beanter der Güter-Expedition der englischen Nordostbahn, im Verein mit Prentice, dem technischen Dirigenten der *Gun cotton Company*, eine Reihe von Versuchen ab, über welche wir Nachstehendes mittheilen: Eine kleine Kiste Schiessbaumwolle, welche 125 Ladungen enthielt, deren Sprengwirkung derjenigen einer Vierteltonne Schiesspulver entsprach, wurde auf einen freien Platz gebracht und mit einem Zünder versehen, worauf letzterer angezündet ward. Als das Feuer die Schiessbaumwolle erreichte, entstand eine grosse Flamme, wie von einem brennenden Haufen von losem Stroh; eine Explosion fand indessen nicht statt; nach Verlauf von kaum einer halben Minute brannte weiter Nichts als das zum Verpacken der Schiessbaumwolle verwendete braune Papier. Die Kiste bestand aus zusammenge nagelten Bretern von etwa einem halben Zoll Stärke, war jedoch an den Kanten und Ecken nicht mit Eisen beschlagen, sondern eine von den gewöhnlichen Kisten, wie sie zur Versendung von Schiessbaumwolle üblich sind. Dann wurden mehrere Ladungen Schiessbaumwolle in der Nähe von Kohlenschuppen auf die Schienen gelegt und mit Kohlenwagen überfahren; einige dieser Ladungen entzündeten sich, andere nicht. Als mehrere Ladungen so gelegt wurden, dass eine Locomotive über sie hinwegfuhr, entzündeten sie sich sämmtlich. Prentice nahm ein Beil und zerhieb eine Ladung in mehrere Stücke; es trat weder eine Explosion ein, noch entzündete sich die Schiessbaumwolle. Kleine

1) *Chemic. News* 1868 XVII p. 195; *Monit. scientif.* 1868 p. 640; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 78; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1277.

Stückchen, auf den eisernen Reif eines Rades gelegt, explodirten oder detonirten vielmehr, als ein kräftiger Schlag mit einem Hammer darauf geführt wurde. In allen Fällen, wo die Entzündung durch Percussion, nämlich durch einen auf Eisen geführten Schlag mit dem Hammer oder durch die Räder der Locomotive oder der Wagen auf den Schienen, hervorgerufen wurde, war deutlich wahrzunehmen, dass nur so viel von der Schiessbaumwolle explodirte oder detonirte, als wirklich getroffen wurde, während der nicht getroffene Theil wie Stroh oder Flachs verglimmte. Um die bei den Versuchen anwesenden Personen von der wirklichen Explodirbarkeit des hier benutzten Materials zu überzeugen, liess Prentice in einen grossen Klotz von festem, zähem Holze ein Loch bohren, besetzte dasselbe mit einer mit Zünder versehenen Ladung von Schiessbaumwolle, stampfte das Loch mit Schiefer voll und that den Schuss weg. Als derselbe explodirte, zerbarst der Klotz in Stücke, welche sämmtlich mehrere Yards weit wegflogen. Wilson bemerkt, die Ergebnisse dieser Versuche haben ihn überzeugt, dass die Schiessbaumwolle mit anderen Gütern in gewöhnlichen Wagen unter Beobachtung der für den Transport von Pulverpatronen vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln ohne Gefahr transportirt werden könne.

Berard¹⁾ in Paris liess sich ein Brevet ertheilen auf die Darstellung von Schiessbaumwolle mit Hülfe von Scherwolke oder Scherflocken (tontisses), wie sie beim Scheren gewisser Baumwollstoffe, z. B. der Moltons abfällt.

Um Schiessbaumwolle widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit zu machen, behandelt E. C. Prentice²⁾, Besitzer der Schiessbaumwollfabrik in Stowmarket, dieselbe mit einer Lösung von Paraffin in einem Lösungsmittel, wie z. B. Paraffinöl, welches bei niedriger Temperatur verdampft werden kann. Die Schiessbaumwolle wird in die Lösung eingetaucht und dann das Lösungsmittel abgedampft, wobei das Paraffin in den Fasern der Schiessbaumwolle zurückbleibt.

Seife.

Tissandier³⁾ analysirte vier Sorten im Handel vorkommender französischer Seifen mit folgenden Ergebnissen:

1) Berard, Monit. scientif. 1868 p. 1041.

2) E. C. Prentice, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 8.

3) Tissandier, Monit. scientif. 1868 p. 1144.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	46,12	24,76	17,55	14,09
Natron	4,98	7,30	8,48	9,01
Fette Säuren	37,99	64,50	71,45	74,68
Chlornatrium	6,30	8,12	2,12	2,00
Natronsulfat	0,72	0,32	0,40	0,22
Unverseiftes Fett . .	1,00	—	—	—
Glycerin	2,89	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Glycerin bestimmt der Verf. auf folgende Weise: Man löst 5 Grm. der zu untersuchenden Seife in siedendem Wasser, zersetzt die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure und trennt die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Decantation. Die durch kohlenensaures Natron genau neutralisirte Flüssigkeit wird im Wasserbade bei 100° zur Trockne verdampft. Der aus Natronsulfat und Glycerin bestehende Rückstand wird mit Alkohol behandelt, welches nur das Glycerin löst. Man filtrirt, dampft die Lösung ab und nimmt das zurückbleibende Glycerin zum zweiten Mal mit Alkohol auf, verdampft von neuem und wägt den Rückstand, nachdem man sich überzeugt, dass er alle Eigenschaften des Glycerins besitzt.

Die Abhandlung Payne's über die Darstellung transparenter Seife mit Glycerin¹⁾ ist nun ausführlicher²⁾ erschienen. Ueber die Bereitung von Glycerinseife³⁾ hat Pecher⁴⁾ Mittheilung gemacht.

Zur Ermittlung der Menge unverseiften Fettes in den Seifen hat Gottlieb bereits im Jahre 1853 in seinen polizeilich-chemischen Skizzen die Unlöslichkeit der fettsauren alkalischen Erden in Aether empfohlen. Er selbst nennt das Mittel ein nur annähernde Resultate lieferndes; weil die ölsäuren Salze der alkalischen Erden in Aether keineswegs unlöslich sind, wenn das auch bei stearin- und palmitinsäuren Salzen dieser Basen der Fall ist. Das Verfahren ist überdiess umständlich, da durch Fällung einer Seifenlösung mit den löslichen Salzen von Kalk oder Baryt, Auswaschen und Trocknen zuerst das Präparat dargestellt werden muss, aus dem man das freie Neutralfett ausziehen soll. Perutz (aus Teplitz) unternahm nun auf Veranlassung P. Bolley's⁵⁾ einige Versuche über die Löslichkeit von gewöhnlicher Natronseife in *Benzol* und *Petroleumäther*.

1) Annales du Génie civil, 1867 p. 738; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 253; Monit. scientif. 1868 p. 516; Polyt. Notizbl. 1868 p. 308.

2) Jahresbericht 1867 p. 331.

3) Jahresbericht 1867 p. 330.

4) Polyt. Notizbl. 1868 p. 54.

5) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 63; Journ. für prakt. Chemie CIII p. 473; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1050.

Die Löslichkeit der Natronseife in diesen flüssigen Oelen ist so gering, dass man sich dieser Mittel mit Vortheil zu dem fraglichen Zweck bedienen kann. Man hat nur Sorge zu tragen, 1) dass die Seife durch Trocknen bei 100° den grössten Theil ihres Wassers verloren hat, ehe man sie in die Flüssigkeit bringt, und muss 2) sich die beiden Produkte, wie sie im Handel vorkommen, umdestilliren und vom Benzol wie von der Petroleumnaphta nur den Theil verwenden, welcher unter 85 — 86 Proc. übergeht. Letzteres darum, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbad nicht etwa Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben, die erst bei höhern Temperaturen sieden und beim Abwägen sich zu dem ausgezogenen Fette summiren. Wie gering die Löslichkeit der Seife in diesen Flüssigkeiten ist, geht aus dem Folgenden hervor. 11,3 Grm. Marseiller Seife wurde mit Benzol, unter Vorsorge, dass das Verdampfte verdichtet immer wieder zurücklaufen musste, längere Zeit gekocht. Es blieb nach dem Filtriren und Abdampfen des Benzols 0,145 Grm. = 1,2 Proc. zurück. Die Asche dieses zurückgebliebenen Theils betrug 0,002 Grm., was nahezu 0,015 Seife entspricht. Es war von der Seife somit 1,3 pro mille an das Lösungsmittel übergegangen, das übrige Gelöste war unverseiftes Fett. Von einer aus Oelsäure mit Natronlauge und Aussalzen selbst dargestellten Seife wurden 8,197 Grm. mit Petroleumäther gekocht. Es zeigte sich darin gelöst 0,012 Grm. = 0,15 Proc. ohne jeden Aschengehalt. Etwas mehr gelöst wurde in Benzol, nämlich von 7,314 Grm. Seife 0,02 Grm. = 0,27 Proc. mit einem Aschengehalt von 0,001 Grm. Eine ebenfalls selbstgemachte Stearinseife aus Stearinsäure und Natron, ähnlich behandelt, ergab Folgendes: 6,735 Grm. derselben gab 0,003 Grm. Gelöstes = 0,05 Proc. ohne alle Asche.

Opiumalkaloide.

C. O. Harz¹⁾ schildert die Opiumgewinnung in der Umgegend Berlins. Nachdem sich bei früheren Versuchen über Mohnbau auf dem Berliner Acclimatisationsfelde die unter dem Namen Riesenmohn bekannte Mohnvarietät als samenergiebigste erwiesen hatte, und dieser der sog. blaue und der weisse Mohn hierin wenig nachstanden, wurden sie auf Professor Karsten's Vorschlag im Jahre 1864 behufs Opiumgewinnung auf dem Acclimatisationsfelde wieder gebaut. Die Pflanzen gediehen auf dem sehr dünnen aber stark gedüngten Sandboden recht gut. Die dabei erhaltenen Opiumproben zeigten alle äusseren Eigenschaften eines guten Smyrnaer Opiums und

1) C. O. Harz, Dingl. Journ. CXV p. 243—247.

erwiesen sich nach Apotheker Marggraff's Untersuchung folgendermaassen:

	lösliche Bestandtheile	organische Basen	wovon Morphin
Riesenmohn	66,3 Proc.	13,6 Proc.	9,3 Proc.
blauer Mohn	70,1 "	10,7 "	8,0 "
weisser Mohn	69,6 "	8,0 "	— "

Die beiden letzten Proben waren zu gering, um genaue Resultate liefern zu können, sie übertrafen an Intensität des Geruches das aus dem Riesenmohn gewonnene Opium und würden bei grösserer Menge nach Marggraff's Vermuthung sicher denselben Morphinprocentgehalt gezeigt haben. Im Jahre 1866 wurden an mehreren Orten bei Berlin zugleich Versuche zur Opiumgewinnung gemacht.

Zunächst hatte sich H. Karsten selbst in Charlottenburg ein Feld mit Mohn bestellt. Der Mohnsame wurde auf dem altgedüngten Sandboden reihenweise in der Art gesät, dass je zwei Reihen 6 Fuss von einander entfernt durch einen Zwischenraum von 2 Zoll von den nächsten Reihenpaaren getrennt waren. Nachdem die Pflanzen schön aufgegangen waren, wurden sie auf 4 Fuss Abstand versetzt; sie blühten schön auf und wurden etwa 8 Tage nachher, als die Kapseln Wallnussgrösse erreicht hatten, in einem von der Basis nach der Spitze rings herumlaufenden Spiralschnitte mit der Vorsicht angesetzt, dass die Kapselwand nicht durchschnitten wurde. Nach vielfältigen Versuchen des Prof. Karsten hatte sich der angeführte Spiralschnitt als der meist ergiebigste erwiesen — ein einfacher Querschnitt in etwa $\frac{1}{3}$ der Basalhöhe der Kapsel rings herumgeführt, giebt beinahe dieselbe Milchsaftmenge; gar nicht zu empfehlen sind indess zahlreiche von unten nach oben geführte Parallelschnitte. Es ist sehr wesentlich, dass die Kapselwandungen ungeritzt und nicht durchschnitten werden, da man hierdurch einerseits durch Saftverlust, andererseits durch das darnach erfolgende Austrocknen der Kapseln im Opium- und Samenertrage bedeutende Verluste erleiden würde; während bei vorsichtiger Manipulation der Samenertrag in keiner Weise benachtheiligt wird. Um das Einschneiden der Kapseln mit Schnelligkeit und Sicherheit in der gewünschten Weise vornehmen zu können, unterband H. Karsten die Spitze eines gewöhnlichen Gartennessers mittelst Bindfadens oder eines Leinwandläppchens so, dass ein so tiefes Eindringen der Messerklinge unmöglich wurde. Die Operation ging so äusserst rasch vor sich und wurde der sofort herausgetretene Milchsaft nach wenigen Minuten und ehe er noch fest geworden, mit dem Finger abgenommen und in ein bereit gehaltenes Gefäss gewischt. Ein zweimaliges Einritzen der Kapseln, etwa nach ein paar Tagen, hatte sich als erfolglos erwiesen. Der gewonnene

Milchsaft wurde bei gelinder Wasserbadwärme eingetrocknet und lieferte ein Opium von vorzüglichen äusseren Eigenschaften, es löste sich in destillirtem Wasser zu $\frac{2}{3}$ auf und enthielt nach H. Karsten's Untersuchung 10 Procent Morphin. Zu derselben Zeit sammelte Karsten von einem durch Hrn. Hermes zu Hermsdorf gebauten Mohn Opium. (Es war ein Riesenmohn, der auf gutem Gartenboden nach H. Karsten's Anweisung wie oben gepflanzt worden war.) Das Anritzen geschah ebenso, das erhaltene Opium löste sich gleichfalls zu $\frac{2}{3}$ in destillirtem Wasser auf und enthielt 10 Proc. Morphin. Im gleichen Jahre hatte auch Lehrer R. Schulze in Pankow Opium zu gewinnen versucht. Der Mohnbau war auf altgedüngtem Sandboden gleichfalls nach oben erwähnter Methode geschehen. Beim Anritzen der Kapseln wurde indess nicht die nöthige Sorgfalt verwendet und viele Kapseln gingen in Folge der eingetretenen Vertrocknung zu Grunde. Trotzdem wurden auf den dazu verwendeten $27\frac{1}{2}$ Quadratruthen noch 8 Metzen guten Mohnsamens und $\frac{1}{4}$ Pfund Opium erhalten. Dieses löste sich zu $\frac{1}{2}$ in destillirtem Wasser und enthielt nach H. Karsten's Untersuchung gleichfalls 10 Proc. Morphin.

Im letzten Jahre (1867) bebaute derselbe Herr zu Pankow das gleiche Feld mit Mohn. Die Manipulationen waren in ähnlicher Weise geschehen, aber mit mehr Vorsicht als früher. Das sofortige Abnehmen des noch flüssigen Milchsaftes mit dem Finger erwies sich wiederum als für unser Klima am geeignetsten; da einerseits die Sonnenwärme meist nicht hinreicht, um denselben bis zum Abend trocken zu machen, dass er gegen den Nachthau geschützt wäre — andererseits aber der grosse Vortheil geboten wird, selbst bei anhaltender Regenzeit sich nach Belieben eine gute Stunde zu jeder Tageszeit aussuchen zu können.

Durch H. Karsten's Vermittelung war dem Verf. das dabei gewonnene Opium zur Untersuchung übergeben worden. Nachdem es schon längst in einer Pappschachtel aufbewahrt gewesen, zeigte es folgende Eigenschaften: Es war sehr hart, zähe, von Farbe graubraun, dem *Lactucarium germ.* ähnlich, bildete eine von Linsen- und Erbsengrossen Thränen durchsetzte etwas glänzende Masse, die sich schwer zu einem fast hellgrauen Pulver zerreiben liess. Der Geruch war intensiv, stärker als beim Smyrnaer Opium, doch ebenso angenehm — er erinnerte gleich der Farbe etwas an *Lactucarium*, — der Geschmack war dem des besten Opiums durchaus ähnlich. Die im Verhältniss der Pharmakopoe bereitete Tinctur war indess kaum $\frac{1}{3}$ so dunkel gefärbt, als die aus Smyrnaer Opium bereitete. 15 Grm. dieses Opiums gaben an kaltes destillirtes Wasser 7,41 Grm. = 49 Proc. lösliche Bestandtheile ab; aus der wässerigen Lösung wurden durch Alkohol

von 80 Proc. 1,41 Grm. = 9,4 Proc. gummiartige Stoffe und Salze abgeschieden. Das Filtrat lieferte mit Ammoniak nach 10tägigem Stehen 1,68 Grm. = 10,9 Proc. Morphinkrystalle. Die in Wasser unlöslichen 7,59 Grm. gaben an Alkohol von 80 Proc. 1,16 Grm. = 7 Proc. harzartiger Masse ab. Der Rest mit Chloroform ausgezogen lieferte nach dem Abfiltriren und Verdampfen des Chloroforms 2,15 Grm. = 14 Proc. einer nicht fest werdenden braunen, zähen, sich sonst wie Kautschuck verhaltenden Masse. Die bis jetzt angestellten Versuche haben demnach durchaus befriedigende Resultate geliefert; indess lässt sich mit Bestimmtheit annehmen, dass durch fortgesetzte Versuche und die hierbei noch zu gewinnenden praktischen und theoretischen Erfahrungen die Ausbeuten an noch morphinreicherem Opium sich bedeutend mehrten werden. Wie ja auch durch rationelle Cultur der Cinchonon durch die Engländer in Ostindien Rinden erhalten werden, die viel reicher an Chinin sind, als die amerikanischen. In Frankreich haben die ersten Versuche schon längst eifrige Nachahmung gefunden und hat sich die Opiumgewinnung neben der Mohnsamenernte so ergiebig gezeigt, dass schon vor mehreren Jahren im Departement Somme 50,000 Morgen Land mit Mohnsamen bestellt waren, welche 255,000 Scheffel Mohnsamen (1,194,160 Thaler entsprechend) und für 508,000 Thaler Opium lieferten.

Nach Hrn. Merck in Darmstadt werden in Deutschland jährlich für 300,000 bis 400,000 Thlr. Opium eingeführt, ebenso gehen für Speiseöl gewiss gegen 2 Millionen Thaler jährlich ins Ausland, welche grossen Summen dem Lande erhalten bleiben könnten.

Die Opiumgewinnung eignet sich besonders für den kleinen Landbebauer, welcher sich auf diese Weise ein feinschmeckendes Speiseöl, den Erlös aus dem Ueberschuss desselben und des Opiums zu Nutzen machen kann. Die Arbeitspreise behufs Einsammlung des Opiums sind kaum für ihn in Anrechnung zu bringen. Frauen und Kinder können diese Arbeit verrichten und sich dazu irgend eine beliebige Stunde zu jeder Tageszeit auswählen. Die Bitterkeit des Opiums wird keine der dabei beschäftigten Personen zum Kosten desselben verleiten lassen, wie ja auch im Oriente die Opiumgewinnung stets von solchen Leuten geschieht, ohne dass je irgend der leiseste Anfall dabei entsteht. Damit die Versuche zur Opiumgewinnung in geeigneter zweckentsprechender Weise von den Landleuten angestellt werden können, ist es nöthig und wünschenswerth, dass Apotheker und Ackerbauschulen diesen mit Rath und That zur Seite stehen, um diesen für den einzelnen Landmann wie für den Staat gleich wichtigen Culturzweig auch bei uns, wie in Frankreich schon längst mit grossem Erfolge geschehen, in Aufschwung zu bringen. Der bis jetzt bei unserem Opium weniger vorhandene dunkle Farbstoff ist zur Reindarstellung des Morphins,

worauf doch alles ankommt, nur vortheilhaft und kann das über 10 Proc. Morphin enthaltende Opium durch aus der Mohnpflanze dargestelltes Extract dem Smyrner gleichaussehend gemacht werden, wie ja in der Türkei selbst mit solchem morphinreichem Opium verfahren wird. Heut zu Tage, wo Opium selbst fast nur noch von veralteten Aerzten als Medicament verordnet wird, kann die Farbe des Opiums nicht mehr in Betracht kommen, und mögen die paar Pfunde, welche man in Deutschland noch gebraucht, immerhin aus dem Oriente bezogen werden. Die preussische Pharmacopoe verlangt indess nicht mehr das türkische Opium, sondern macht die Güte des officinellen allein von dem Morphingehalte, der 10 Proc. haben soll, abhängig.

L i t e r a t u r.

- 1) G. Weidinger, Waarenlexicon der chemischen Industrie und Pharmacie. Leipzig, H. Haessel. 1868—69.

Der chemisch-technologische Theil des vorliegenden Waarenlexicons — und nur mit diesem Theile haben wir es hier zu thun — ist mit grosser Sorgfalt und gewissenhafter Berücksichtigung der neueren Literatur bearbeitet worden. Wir können daher das Waarenlexicon als ein vortreffliches Nachschlagebuch aufrichtigen Herzens bestens empfehlen.

- 2) Th. Gerding, Taschenwörterbuch der Technologie. Leipzig, Grunow, 1868.

Die bisher erschienenen Lieferungen geben abermals Zeugniß von der Flüchtigkeit und Oberflächlichkeit, mit welcher der Verf. in *rebus technologicis* zu arbeiten pflegt. Das Buch enthält neben vielem Richtigen so zahlreiche irrige Angaben, dass sein Gebrauch nur mit grosser Vorsicht anzurathen ist!

- 3) Br. Kerl, Grundriss der Salinenkunde. Braunschweig 1868. C. A. Schwetschke u. Sohn.

Der vorliegende warm zu empfehlende Grundriss ist eine Ausarbeitung des Artikels Kochsalz im vierten Bande von Muspratt-Kerl's technischer Chemie, die von dem Verf. redigirt wird.

- 4) R. Wagner, Handbuch der Technologie, 2. Aufl. 2. Bd., auch unter dem Titel: die chemische Fabrikindustrie. Leipzig 1869. O. Wigand.

Die erste Hälfte des II. Bandes von Wagner's Handbuch der Technologie giebt eine ausführliche und kritische Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Technik der Kali- und Natronsalze, mit vollständiger Angabe der einschlägigen Literatur.

- 5) Die nun erschienenen Pariser Ausstellungs-Berichte, namentlich

- a) der österreichische, herausgegeben durch das k. k. österr. Central-Comité. Wien 1868. W. Braumüller;
- b) der von den für Preussen und die norddeutschen Staaten ernannten Mitgliedern der internationalen Jury erstattete Bericht. Berlin 1868;

- c) die im Auftrage des niederösterreich. Gewerbevereins herausgegebenen Beobachtungen. Wien 1868. Beck;
- d) Rapports du Jury international; Paris 1868 XIII Volumes;
- e) technischer Bericht über die Betheiligung der Schweiz an der internationalen Ausstellung von 1867 von P. Bolley. Bern 1868. G. Hünerwadt;
- f) technologische Studien, im Auftrage des königl. bayerischen Handels-Ministeriums erstattet von R. Wagner. Leipzig 1868. O. Wigand;

bilden einen hervorragenden Theil der chemisch-technolog. Literatur des Jahres 1868.

- 6) J. Gottlieb, Lehrbuch der reinen und technischen Chemie. 3. Auflage. Braunschweig 1869. Fr. Vieweg u. Sohn.

Ein Werk, welches wie vorliegendes, in einer kurzen Zeit mehrere neue Auflagen erlebte, spricht so sehr für sich selbst, dass wir die neue Auflage eben nur zu registriren nöthig haben, um die Leser des Jahresberichts auf das treffliche Buch von neuem aufmerksam zu machen.

- 7) L. Fürsteder, Beobachtungen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Industrie und des gewerblichen Unterrichts. Wien 1868.

In diesem Buche giebt Hugo Ritter von Perger eine eingehende Schilderung (p. 121—203) der chemischen Produkte auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867.

- 8) Knapp, Fr., Lehrbuch der chem. Technologie. I. Band. Zweite Abtheil. Lieferung 3. Braunschweig 1869. Vieweg u. Sohn.

Die dritte Lieferung des I. Bandes von Knapp's chem. Technologie (vergl. Jahresbericht 1865 p. 419 u. 1867 p. 340) enthält die Gewinnung der Salpetersäure, die Soda- und Chlorkalkfabrikation, die Darstellung von Jod und Brom und die Blutlaugensalzfabrikation.

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. Glasfabrikation.

R. Wagner¹⁾ berichtet in seinen technologischen Studien auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 über die hauptsächlichsten Fortschritte der Glasfabrikation seit 1862, die sich besonders in folgenden Punkten äussern: 1) Das Spiegelglas ist billiger und dadurch einer allgemeineren Anwendung fähiger geworden. Während noch vor einer kurzen Reihe von Jahren das Spiegelglas als ein Luxusartikel betrachtet wurde, wird dasselbe als Rohglas, wie Paris und andere Metropolen lehren, vielfach verwendet zur Verglasung von Werkstätten, Fabrikgebäuden, Magazinen, Treibhäusern, für Bedachungen von Stiegenhäusern, Passagen und Bahnhöfen, überhaupt aller Lokalitäten, bei denen eine seitliche Beleuchtung nicht statthaft ist. Im polirten, aber unbelegten Zustand ist sein Verbrauch für Schaufenster ein ganz erstaunlicher geworden, aber auch für gewöhnliche Fenster nimmt sein Verbrauch zu, seitdem seine Vorzüge in Hinsicht auf Lichteffect, auf Eleganz, auf Erleichterung der Heizung trotz des ungleich höhern Preises vor dem gewöhnlichen geblasenen Fensterglase sich geltend gemacht haben. In der Glasjury der Ausstellung des Jahres 1867 brach sich die Ansicht Bahn, dass, bevor 10 Jahre vergangen, das Spiegelglas in den Wohnungen der wohlhabenderen Stände an die Stelle des gewöhnlichen Fensterglases getreten sein werde. Allgemein anerkannt ist es, dass das belegte Spiegelglas die schönste, relativ preiswürdigste Zimmerdecoration bildet. Eine wichtige Rolle in dem allgemeinen Gebrauche der

1) R. Wagner, Technologische Studien auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867. Leipzig 1868 p. 153.

Spiegelglasplatten, welche deren Fabrikation mächtigen Vorschub leistet, spielen die in neuester Zeit aufgekommenen Gesellschaften, welche die Spiegelscheiben während des Gebrauches für eine unbedeutende Summe gegen Bruch sichern. Ein in Deutschland nachahmungswerther Umstand ist ferner die in Frankreich und England sich immer mehr und mehr einbürgernde Sitte, die grossen Wandspiegel zu den Immobilien eines Bauunternehmers zu rechnen, für welche dem Hauseigenthümer von dem Miether eine entsprechende Vergütung gezahlt wird. Die Verwendung der 3—5 Cent. dicken Rohglasplatten für Flur- und Trottoirbelege behufs Beleuchtung unterirdischer Räume, für Aquarien, zu Färbereien, für Gährgefässe der Brennereien und Brauereien, deren unbestreitbare Vorzüge Gabriel Sedlmayer¹⁾ in München erst unlängst dargethan, verbreitet sich immer mehr. — 2) Der Silberbeleg statt der Quecksilberspiegel, welcher auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 in Folge widriger Umstände in's Hintertreffen gekommen war, erwirbt sich von Neuem Freunde und mit ziemlicher Bestimmtheit ist vorauszusagen, dass die Beseitigung des Quecksilberbeleges und die allgemeine Einführung der Silberspiegel, für deren Herstellung Baron J. v. Liebig unermüdlich gewirkt, nur noch eine Frage der Zeit ist. Sobald das Publikum alle Vorzüge der mit Silber belegten Spiegel erkannt haben wird, ist der Quecksilberspiegel der Rumpelkammer antiquirter Objekte anheimgefallen. — 3) Die Qualität des Glases, sei es Spiegel-, Fenster- oder Bouteillenglas, und mit ihr die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse verbessert sich als natürliche Folge der Vervollkommnung der Methoden der chemischen Industrie, insbesondere der Sodafabrikation. Die Massenproduktion an Kalisalzen auf den Salzwerken zu Stassfurt, Leopoldshall und Kalucz wird sicherlich ihren wohlthätigen Einfluss auf die Glasindustrie in Bälde äussern. Die Entfärbungsmittel werden rationeller angewendet als früher. Der Preis der Hohlglasartikel zum täglichen Gebrauch ist im grossen Durchschnitt seit der letzten Weltausstellung um 10 Proc. gefallen. — 4) Die Fabrikation von weissem und grünem Bouteillenglas nimmt ausserordentlich zu, da in vielen Fällen, namentlich bei moussirenden Getränken, die Glasflasche immer mehr und mehr den Steinkrug verdrängt; in der Verwendung des Hohlglases trifft man viel Neues, so (u. A. von C. Acker & Co. in Gaggenau bei Rastatt ausgestellte) Achsen-Glaslager für alle Arten mechanischer Getriebe, Spindelpfännchen für Spinnereien, Wasserleitungsröhren (für deren Widerstandskraft bis zu 15 Atmosphären Druck Garantie geleistet wird), Glashähne zu technischen Zwecken und als Luxusgegenstand etc. — 5) In Hinsicht

1) Jahresbericht 1866 p. 443.

auf optische Gläser sind die neu aufgetauchten Glasmassen, nämlich das Thalliumglas von Lamy¹⁾ und das Didymglas von G. Werther in Königsberg, als interessante Erscheinungen zu bezeichnen. Was grosse wellenfreie astronomische Linsen betrifft, so suchen die Münchener optischen Institute noch immer ihres Gleichen. — 6) Die Moden des letzten Lustrum haben die Fabrikation von Glasperlen, Colliers, Kugelknöpfen, Braceletten und sonstiger Artikel von Glas sehr begünstigt. — 7) In kunstindustrieller Beziehung ist bei den Ausstellern einiger Länder, leider nicht bei allen, ein Streben nach Fortschritt, ein Anlehnen an die Muster des Mittelalters und der Renaissancezeit, besonders der hochberühmten Venetianer Glasindustrie des 16. und 17. Jahrhunderts, an die klassisch reinen Formen der griechischen und etruskischen Vasen, Krüge und Becher nicht zu erkennen. Durch die Adoptirung der klassischen Form und der Decoration der Antike ist der modernen Luxusfabrikation ein neues Gebiet erschlossen worden, für dessen Wichtigkeit am deutlichsten der ungetheilte Beifall spricht, welchen solche Produkte der Glasindustrie auf der letztjährigen Ausstellung fanden. — 8) Ein Fortschritt von unsehbarer Tragweite endlich liegt in der Einführung des Glasschmelzens mit Gasfeuerung. Dem von W. Siemens construirten Gasschmelzofen, welcher in Frankreich und England seit Jahren auf vielen Glaswerken eingeführt ist und in neuerer Zeit in vielfach verbesserter Form auch auf den deutschen und böhmischen Glashütten sich Bahn bricht, liegt das nämliche Princip wie der Heissluft- oder calorischen Maschine Ericson's zu Grund. So wie nämlich bei dieser Maschine Drahtgeflechte zur Anwendung kamen, um die verlorene Hitze von der austretenden Luft auf die zutretende zu übertragen, werden bei den Siemens'schen Regeneratoröfen mit Gasfeuerung (die übrigens lange schon vor Siemens in den Fikentscher'schen Glashütten zu Zwickau und Redwitz zum Glasschmelzen Benutzung fand) mit feuerfesten Ziegeln gitterähnlich angefüllte Kammern dazu verwendet, um die in den verbrauchten, dem Schornsteine zuströmenden Gasen enthaltene Wärme aufzusaugen und nutzbar in den Heerd der Verbrennung zurückzuführen. In der leichten Erzielung einer sehr hohen Temperatur, in der Brennstoffökonomie und in der Möglichkeit, geringes Brennmaterial zu verwenden, indem man dasselbe in einem Generator vergast und die Gase in dem zu erheizenden Raume mit erhitzter Luft verbrennt, liegen die grossen Vorzüge des Siemens'schen Glasschmelzofens, welche von der Jury der 51. Classe, welcher der Berichterstatter als Mitglied angehörte, durch Verleihung der goldnen Preismedaille anerkannt wurden. Es war zu bedauern, dass

1) Jahresbericht 1866 p. 310; 1867 p. 343.

die verbesserten Konstruktionen des Glasschmelzofens mit Gasfeuerung, wie sie jüngst auf einigen Glashütten des bayerischen Waldes und Schlesiens aufgeführt worden, in Paris nicht als Ausstellungsobjekte auftraten. Der von Ch. Acker auf der Hohlglasfabrik in Gaggenau bei Rastatt construirte und mit Steinkohlen geführte Gasglasofen soll ebenfalls allen Anforderungen entsprechen.

Zur Darstellung von Fenster- und Flaschenglas verwendet Jeane¹⁾ (in Paris) schwefelsauren Baryt (Schwerspath) in beträchtlichen Mengen z. B.

schwefelsauren Baryt . . .	100	100	100	100	Thle.
schwefelsaures Natron . . .	35	26,6	12	200	"
Sand	100	83	66	55	"
Koks- oder Holzkohlenpulver .	6,1	9,6	5,1	8,2	"
Kaolin	2	4	5,3	6,6	"
Kalkhydrat	1	—	1	—	"
kohlensauren Kalk	—	1,6	—	1,6	"

Die Menge des schwefelsauren Natron kann je nach der beim Schmelzen angewendeten Temperatur vermindert werden; vorstehend sind die Maximalwerthe angegeben. Der Kaolin dient zur Vergrößerung der Härte des Glases und kann je nach der Härte, die man erzielen will, in grösserer oder geringerer Menge beigegeben werden. Die barythaltigen Gläser schmelzen leichter als die mit schwefelsaurem Natron allein dargestellten, erfordern weniger Alkali, geben ein glänzendes Glas und sind billiger. (Die Fabrikation des Barytglases verdient die grösste Beachtung, obgleich sie nicht neu ist, denn schon Berthier²⁾ macht auf die Verwendbarkeit des Schwerspathes zur Glasfabrikation aufmerksam. Dasselbe geben auch Baudrimont und Pelouze³⁾ an. G. Bontemps⁴⁾ redet der Darstellung des Barytglases gleichfalls das Wort. Es dürfte hierbei nicht unerwähnt zu lassen sein, dass auch der Cölestin von Döbereiner zur Fabrikation eines Glases verwendet wurde, das man mit dem Namen Cölestinglas bezeichnete. R. W.)

Bei seinen Untersuchungen über die Atomgewichte fand J. S. Stas⁵⁾ (in Brüssel), dass die gewöhnlichen Gläser für chemische

1) Jeane, Monit. scientif. 1868 p. 1042; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 519.

2) Berthier (1830), Journ. f. techn. u. ökon. Chemie X p. 308.

3) Baudrimont u. Pelouze (1833), Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie XVII p. 263.

4) G. Bontemps, Guide du Verrier, Paris 1868 p. 78.

5) J. S. Stas, Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 416; Monit. scientif. 1868 p. 425; Chemie. News 1868 No. 422 p. 3; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 90; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 163; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 51; Polyt. Centralbl. 1868 p. 701; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 76.

Geräthschaften bei gewöhnlicher Temperatur von Salz- und Salpetersäure angegriffen werden, die harten böhmischen und überhaupt alle thonerdefreien und sehr kieseläurereichen Gläser dagegen der Einwirkung heisser concentrirter Säuren fast unbegrenzt lange widerstehen. Da aber letztere Glasarten sehr schwer schmelzbar und daher schwierig zu verarbeiten sind, so bemühte er sich, ein von Säuren nicht angreifbares und zugleich nicht allzustrengflüssiges Glas herzustellen und stellte in dieser Beziehung Versuche in einer Glashütte an. Dabei ergab sich, dass ein genügend kieseläurereiches Glas mit Kalk- und Natronbasis obigen Anforderungen ebensogut wie das Kali-Kalkglas entspricht, und da ein Gemisch gleicher Aequivalentgewichte von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron bekanntlich weit leichter schmelzbar ist als das leichtflüssigste beider kohlen-saurer Salze, so versuchte Stas, die Schwerschmelzbarkeit obiger Glassorten dadurch in etwas zu vermindern, dass er in ihnen das Kali oder Natron durch gleiche Aequivalentverhältnisse von Kali und Natron ersetzte. Er bestimmte daher den Glassatz so, dass das resultirende Glas bestand aus:

77,0	Proc. Kieseläure,
7,7	„ Kali,
5,0	„ Natron,
10,3	„ Kalk,
<hr/>	
100,0	Proc.

also gleiche Aequivalente Kali, Kalk und Natron enthielt. Das so erhaltene etwas gelbliche, sehr harte Glas entsprach den Anforderungen; es war nicht allzuschwierig zu verarbeiten und widerstand der Einwirkung der Säuren auf das Vollkommenste.

Sigmund Merz¹⁾ (in München) hat in einer längeren Abhandlung über Flintglas den Einfluss der Zusammensetzung namentlich des Procentgehaltes an Bleioxyd, auf das Refraktions- und Dispersionsvermögen geschildert, wobei hervorgehoben wird, dass auch durch veränderte Abkühlung die Dispersion eine Aenderung erleidet.

Kryolithglas. Eine Schmelze von 1 Th. Kryolith mit 2 bis 4 Th. reinem Quarz liefert nach E. T. Ellis²⁾ ein sehr schönes Glas, welches sich gut formen und schleifen lässt. Die Kosten für dasselbe stellen sich allerdings um 10 bis 20 Proc. höher heraus als bei gewöhnlichem Flintglas. Das neue Fabrikat ist aber auch halt-

1) Sigmund Merz, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 284; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 483; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1098.

2) Chemic. News 1868 No. 423 p. 173; No. 446 p. 302; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 340; Polyt. Notizbl. 1869 p. 222; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1198; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 186.

barer als das letztere. P. Weiskopf¹⁾ theilt mit, dass bereits seit mehreren Jahren böhmische und schlesische Glasfabriken zur Erzeugung milchweissen Glases Kryolith verwenden, welchen sie unter dem Namen „Milchglas-Composition“ aus einer schlesischen Metalloxydfabrik beziehen.

Im Jahrgange 1867 des Jahresberichtes²⁾ haben wir die Beobachtungen mitgetheilt, welche Pelouze über die Farbenveränderung, welche gewisse Glassorten im Sonnenlicht erleiden, gemacht hat. T. Gaffield³⁾, ein amerikanischer Glasfabrikant, hat ebenfalls Versuche über diesen Gegenstand angestellt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt. Er fand, dass die Farbe fast aller Sorten von Fensterglas sich unter dem Einfluss des Sonnenlichtes im Laufe eines Jahres ändert. Die meisten Sorten färben sich nach einigen Monaten rosa oder röthlich, und einige Sorten von grünlichem Glas nehmen eine bläuliche Farbe an. Die folgende Tabelle weist die Veränderungen nach, welche bei den besten Glassorten, die als farbloses Glas bezeichnet werden, eintraten, als sie ein Jahr lang, nämlich vom 12. Januar 1866 bis zum 12. Januar 1867, an freier Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden.

Glassorte	Farbe vor der Exposition	Farbe nach der Exposition
Französisches Tafelglas	Bläulich weiss	Gelblich
Deutsches Krystallglas in Tafeln	Schwach grün	Ina Bläuliche stechend
Englisches Tafelglas	Desgl.	Gelblich grün
Englisches Crown Glas	Desgl.	Schwach purpurn
Belgisches Fensterglas	Bräunlich gelb	Dunkel purpurn
Englisches Fensterglas	Dunkelgrün	Bräunlich grün
Amerikanisches Krystallglas	Weiss, schwach bläulich	Weiss, purpurn
Desgl.	Weiss, schwächer bläulich	Schwach gelblich grün
Ordinäres amerikanisches Glas	Bläulich grün	Unverändert.

Die aktinische Wirkung nahm vom Januar bis zum Juli zu und von da an wieder ab. Die stärkste Wirkung zeigte sich übrigens im

1) P. Weiskopf, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 180; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1189; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 318.

2) Jahresbericht 1867 p. 553.

3) T. Gaffield, Technologiste 1868 Février p. 241; Dingl. Journ. CXXI p. 81; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1535; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 46.

Sommer. Gaffield lässt es unentschieden, welcher Bestandtheil des Glases die Farbenveränderung bedingt, und spricht nur die Vermuthung aus, dass es das Mangan sein möge, da das eigentliche bleihaltige Krystallglas und ein Stück optisches Glas, welches wahrscheinlich nur sehr wenig oder vielleicht gar kein Mangan enthielt, bei zweijähriger Einwirkung des Sonnenlichtes keine Veränderung erlitten. Die Wärme bringt keine Veränderung der Farbe hervor, und das Wasser schützt das Glas gegen jede Modifikation dieser Art.

H. E. Benrath¹⁾ stellte Untersuchungen an über die Zusammensetzung des Weissshohlglases. Bekanntlich sind die antiken Gläser, die auf uns gekommen, sehr weich — kiesel- und kalkarm — ein Umstand, der leicht begreiflich ist, wenn man in Erwägung zieht, dass eine rationelle Feuerungskunde erst zu den neueren Errungenschaften der Technologie gehört. Mit den allmäligen, zunächst rein empirischen Verbesserungen der Schmelzöfen, wurde es nun dem Glasmacher möglich, schwerer schmelzbare — härtere — Gläser zu schmelzen und blank zu schüren, und begierig griff der Hüttenmann nach dieser Möglichkeit, sein Produkt resistenzfähiger, härter zu machen. Nichts lag näher, als den Sandgehalt des Gemenges zu erhöhen, und da sich bei diesem Verfahren zeigte, dass das Glas wirklich härter wurde, so lag es auch sehr nahe, hatte man das dem speciellen Ofen entsprechende Maximum in dieser Beziehung erreicht, sich damit zufrieden zu geben. Dieses Stadium der Fabrikation, das übrigens der Zeit nach, mit wenigen Ausnahmen noch das heutige, sieht man nach dem Verf. in den Zusammensetzungsangaben der folgenden Gläser repräsentirt.

	Böhm. Schleifglas, nach Pélégot.		Franz. Weissshohl- glas nach Pélégot.	Schnapsglas v. Zwiesel im bayr. Hochlande, nach d. Verf. Analyse.
	I.	II.		
Kieselsäure . . .	75,0	76,0	77,3	78,39
Kali	13,0	15,0	—	—
Natron	—	—	16,3	13,91
Kalk	9,0	8,0	6,4	7,10
Thonerde	3,0	1,0	Spuren	0,24
Eisenoxyd				0,21
Manganoxyd . . .				0,15
	100,0	100,0	100,0	100,0

Auf diese analoge Zusammensetzung führen auch Analysen manchen alten Fensterglases, und die früher gelieferten gegossenen Glases fast aller, wenigstens der bedeutenden französischen, englischen

1) H. E. Benrath, vom Verf. mitgetheilt.

und deutschen Spiegelglashütten, von welchen letzteren beispielsweise einige Proben hier Platz finden mögen.

	Franz. Spiegelglas nach Dumas. Tassaert.		Engl. Spiegelglas nach Mayer & Brazier.	
Kieselsäure	75,9	76,0	77,36	78,68
Kali	—	—	3,01	1,34
Natron	17,5	17,0	13,06	11,63
Kalk	3,8	6,0	5,31	6,09
Thonerde, Eisenoxyd . .	2,8	1,0	0,91	2,68
	100,0	100,0	99,65	100,42

Diese Hütten haben in neuerer Zeit erkannt, dass ungeachtet ihr Gemenge nicht leicht schmelzbar und das gewonnene Glas hart, letzteres wegen seiner leichten Zerstörbarkeit durch Regen und Kohlensäure sich mit dem neueren kalkreicheren und Kieselsäure ärmeren Glase nicht messen konnte, und den besten praktischen Beweis für die Wichtigkeit des in dieser Beziehung von Pelouze Gefundenen geliefert, indem sie, wenigstens zum grössten Theile, das alte Gemenge gegen das neue vertauschten. Der Verf. constatirt hier, dass wenn auch bisher nur vereinzelte, doch wenigstens einige Hohlglashütten dem rühmlichen Beispiele gefolgt sind, wofür als Beleg die folgenden analytischen Ergebnisse dienen.

	Französisches Weisshohlglas nach Pelouze.	Böhmischer Becher nach Gras.	Spiegelglas v. S. Gobin 1865.
Kieselsäure	72,14	71,6	71,88
Kali	—	11,0	—
Natron	12,4	—	11,96
Kalk	15,5	12,3	15,40
Thonerde u. Eisenoxyd .	Spur	6,5	0,90
	100,0	101,4	100,14

Die nachstehende Zusammenstellung giebt die Zusammensetzung einiger Weisshohlgläser verschiedener Fabriken.

	Becherglas von J. Rüting & Co. in St. Petersburg.		Goldfisch- behälter von Sinowjew, Petersburg.	Weinglas von Nostjön bei Tawastehus.	Flasche von Altenwoga Livland.	Pressglas von Maltow.
Spec. Gew. :	2,475	2,488	2,478	2,399	2,485	2,461
Kieselsäure	74,71	74,66	75,94	74,37	74,26	72,62
Kali	—	4,32	—	12,48	—	11,81
Natron	15,74	11,01	15,15	3,42	14,06	5,19
Kalk	8,77	9,13	8,01	9,02	8,60	8,22
Thonerde	0,43	0,88	0,90	0,71	2,52	1,59
Eisenoxyd	0,14				0,38	0,21
Manganoxyd	0,21				0,18	0,36
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die von dem Verf. angestellten Analysen halbweissen Glases russischer Abstammung ergaben folgende Zusammensetzung:

	Glastrichter von der Nikolski-schen Hütte bei Gatschina.	Ordinäres Bierglas v. einer Mal-zow'schen Hütte.	Ordinäres Bierglas v. Nostjo.	Medicinglas von der Hütte	
				Lelle bei Pernau.	Fennern Pernau.
Spec. Gewicht:	2,477	2,425	2,519	2,520	2,511
Kieselsäure . . .	74,00	73,90	69,99	66,49	63,48
Kali	—	12,65	—	—	2,98
Natron	17,44	6,90	17,96	16,09	19,51
Kalk	7,35	5,65	9,90	10,96	8,61
Magnesia . . .	—	—	—	1,40	0,69
Thonerde . . .	0,20	0,90	1,11	1,02	3,89
Eisenoxyd . . .	0,21		0,39	2,49	0,39
Manganoxydul .	0,80		0,65	1,55	0,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der ersten beiden Gläser ist der einer Probe rheinischen Medicinglases sehr ähnlich, deren Analyse ergab:

Kieselsäure	72,07
Natron	18,43
Kalk	8,96
Thonerde, Eisenoxyd . .	0,54
	100,00.

H. E. Benrath¹⁾ (in Dorpat) bespricht in einer chemisch-technischen Studie die russische Tafelglasfabrikation und führt die Zusammensetzung vieler Fensterglassorten an. Die Zusammensetzung der untersuchten Gläser war folgende:

Fensterglas.

	Französ. analysirt v. Peligot.	ebendaher analysirt v. Peligot.	v. Chance in Birming-ham nach Cow per.	ebendaher I. Sorte	ebendaher II. Sorte
				nach d. Verf. Analyse.	
Kieselsäure . . .	71,90	69,60	71,40	70,71	72,50
Natron	13,10	15,20	15,00	13,25	12,45
Kalk	13,60	13,40	12,40	13,58	13,26
Thonerde und Eisenoxyd . .	1,40	1,80	0,60	1,92	1,93
	100,00	100,00	99,40	99,46	100,14

1) H. E. Benrath, vom Verf. mitgeteilt.

	v. d. Hütte Rhenania zu Stolberg.	von J. J. Gérard zu Charleroi in Belgien.	gegossenes von der Spiegelmanufaktur St. Gobin	
			I. Sorte.	II. Sorte.
nach des Verf's. Analysen.				
Kieselsäure	71,56	73,11	72,80	71,50
Natron	12,97	13,00	12,30	13,05
Kalk	13,27	13,24	14,10	13,29
Thonerde und Eisenoxyd . .	1,29	0,83	0,73	2,08
	99,09	100,18	99,93	99,92

So weit solches hier von Interesse, d. h. in runden Zahlen, erhalten wir somit eine mittlere Zusammensetzung von: Kieselerde 70—73 Proc., Natron 12—15 Proc., Kalk 13—14 Proc., innerhalb deren Grenzen die Gläser als gut anzusehen sind. Die Gläser dieser Zusammensetzung erblinden, vielfältigen Erfahrungen nach, unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht, besitzen hohen Glanz und sind, gut gekühlt, recht elastisch, lauter Eigenschaften, die namentlich für Fensterglas sehr geschätzt sind.

Was das Blindwerden des Glases betrifft, so hat bereits vor Jahren Pelouze¹⁾ (einer der Administratoren der Spiegelmanufakturen der Gesellschaft von St. Gobin) darauf aufmerksam gemacht, dass dasselbe in unmittelbarer Beziehung zur Zusammensetzung stehe, und namentlich vom Kalkgehalte des Glases abhängen. Er untersuchte zwei Spiegelglasproben, deren Zusammensetzung

	Nr. I.	Nr. II.
Kieselsäure	72,1	77,3
Natron	12,4	16,3
Kalk	15,5	6,4
Summa	100,0	100,0

auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen den zersetzenden Einfluss siedenden Wassers, und fand, dass, ungeachtet das Glas Nr. II über 5 Proc. Kieselsäure mehr enthielt, mithin, nach allgemeiner Annahme des praktischen Glasmachers, bedeutend resistenter hätte sein müssen, der entgegengesetzte Fall eingetreten war. Nach andauerndem Kochen waren von Nr. I 10 Proc., von Nr. II dagegen 32 Proc. der Gesamtmasse zersetzt. Versuche, die er gelegentlich in ähnlicher Weise angestellt, gaben ihm analoge Resultate. Dem Glasmacher ist nun zur Genüge bekannt, wie unangenehm dem Käufer und wie schädlich dem Rufe der Hütte es ist, wenn das von letzterer gelieferte Glas

1) Jahresbericht 1855 p. 147; 1856 p. 165.

erblindet und in allen Regenbogenfarben zu schillern beginnt, er weiss mithin auch, dass, will er mit andern Hütten concurriren, oder sich ihre Concurrenz vom Halse halten, er alle Aufmerksamkeit darauf zu richten hat, diesen Fehler zu vermeiden. Als Beleg für das Vorstehende diene folgende Uebersicht der in Dorpat anzutreffenden Glasarten russischen Ursprunges:

	Theresien- Hütte bei Riga.	Fennern bei Pernau.		Widder, Station Divinskaja bei Luga.	
Spec. Gewicht	2,506	2,484	2,608	2,486	2,505
Kieselsäure	69,82	62,78	64,41	71,27	69,87
Natron	18,28	19,14	15,76	20,10	21,64
Kali	1,50	11,24	10,50	—	—
Kalk	7,82	6,11	5,81	7,60	8,00
Thonerde, Eisen- oxyd, Mangan, Kobalt	2,58	0,73	3,52	1,03	0,49
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Tamilow bei Pleskau.	Russisches grünes unbe- kannter Herk.	Finnisches unbekannter Hütte.
Spec. Gewicht	2,505	2,583	2,529
Kieselsäure	69,49	65,77	68,38
Natron	20,39	11,75	19,03
Kali	—	—	—
Kalk	8,14	16,58	10,19
Thonerde, Eisenoxyd, Man- gan, Kobalt	1,98	5,90	2,40
	100,00	100,00	100,00

Der enorme Thonerde- und hohe Kalkgehalt neben einander deuten darauf hin, dass aller Wahrscheinlichkeit nach zu dem grünen russischen Glase nicht etwa ein rationelleres Gemenge verwandt, sondern Asche an Stelle des reinen Alkalisalzes zur Verwendung kam. Der wesentlichste Unterschied in der Zusammensetzung der hier und oben aufgeführten Tafelglassorten ist der geringe Kalk- und hohe Alkaligehalt der inländischen, der für sie charakteristisch und, wie oben erwähnt, ihre geringe Resistenzfähigkeit bedingt.

H. E. Benrath ¹⁾ bespricht die Zusammensetzung des

1) H. E. Benrath, vom Verf. mitgetheilt.

Spiegelglases, namentlich des russischen. Immer mehr und mehr finden sich Gläser, über deren Unfähigkeit äusseren chemischen (atmosphärischen) und mechanischen Einflüssen zu widerstehen sich Klagen erheben. Dass diese Eigenschaft mit der Zusammensetzung in innigstem Zusammenhange stehe, dürfte Jedem klar sein; als Beispiel führen Vogel und Reischauer¹⁾ die Constitution eines solchen leicht erblindenden Glases, wie folgt, auf

Kieselsäure	65,16
Natron	2,47
Kali	22,31
Kalk	4,69
Thonerde und Eisenoxyd	3,39
Summa	98,02.

Der Einfluss der relativen Verhältnisse von Kieselsäure, Natron und Kalk in der Zusammensetzung des Glases auf die Resistenzfähigkeit desselben, ist bereits hinlänglich besprochen worden. Hier möge nur, um eine Vergleichung der aufgeführten Analysen unter einander und mit den folgenden zu erleichtern, eine Umrechnung Platz finden, in der an Stelle des Kali die entsprechende (äquivalente) Menge Natron aufgeführt, und der so gefundene Natron- und Kalkgehalt auf 100 Theile Sand reducirt wurde.

	Sand	Natron	Kalk
Venetianisches Spiegelglas	100	18,3	16,0
Leicht erblindendes „	100	26,3	7,2

Es gewinnt nun, verfolgt man die Zusammensetzung des Spiegelglases weiter, und wendet man seine Aufmerksamkeit dem gegossenen Glase zu, den Anschein, als seien auch die Hütten zu der Ueberzeugung gelangt, dass die gebräuchlichen Gemenge zwar leicht schmelz- und bearbeitbar, im Grunde aber doch untauglich seien. Sorgfältig gereinigte Materialien finden immer ausgebreitetere Verwendung; der Kieselsäuregehalt wird gesteigert, und, wie Pélilot berichtet, wendete Pierre Deslandes, Direktor von St. Gobin 1756 zuerst (?) einen direkten Kalkzusatz zum Gemenge an, um „die erdigen Bestandtheile“ der bis dahin benutzten Soda von Alicante zu ersetzen. Wie gross dieser Kalkzusatz gewesen, erfährt man nicht; sicher aber behält das Glas von St. Gobin, sowie das der englischen Giessereien, die sich das St. Gobin'sche Verfahren aneigneten, lange Zeit hindurch, etwa bis zur Hälfte unseres Jahrhunderts, nachstehende Zusammensetzung — bei der im Wesentlichen nur der Kieselsäuregehalt variirt:

1) Jahresbericht 1859 p. 274.

	I. Französ. St. Gobin'sches Spiegelglas n. Berthier. 1830.	II. Englisches Spiegelglas nach des Verf.'s Analysen. 1857.	III. 1857.	IV. Spiegelglas der Aachener Gesellschaft 1855.
Spec. Gewicht . . .	?	2,464	2,448	2,456
Kieselsäure	72,0	74,00	76,30	78,75
Natron	17,0	18,65	16,55	13,00
Kalk	6,5	6,60	6,50	6,50
Thonerde und Eisen- oxyd	4,5	0,75	0,65	1,75
	100,0	100,00	100,00	100,00

		Kieselsäure.	Natron.	Kalk.
Wie oben berechnet	I.	100	23,6	9,0
ergiebt dieses:	II.	100	25,3	8,9
	III.	100	21,9	8,5
	IV.	100	16,5	8,0
Im Durchschnitt		100	21,8	8,6.

Theilweise hatte die Erhöhung des Kieselsäuregehaltes dem Uebelstande des allzuleichten Blindwerdens abgeholfen, doch mit der Zunahme der Anwendung des unbelegten Glases zu Schau- und Luxusfenstern zeigte sich, dass noch weitere Ansprüche sich erhoben und wieder war es St. Gobin, das ihnen zuerst genügte. Etwa gleichzeitig mit der Einführung des Glaubersalzes in die Spiegelfabrikation kamen in den funfziger Jahren des laufenden Jahrhunderts neue Gemengungsverhältnisse in St. Gobin zur Verwendung. Das neue Glaubersalzgemenge lieferte ein Glas der Zusammensetzung:

Kieselsäure . . .	72—73
Natron	13—12
Kalk	15
Summa	100

Ein Paar Proben solchen Glases ergaben dem Verf. im Durchschnitt:

Spec. Gewicht . . .	= 2,535
Kieselsäure	72,12
Natron	12,23
Kalk	14,82
Thonerde und Eisenoxyd	0,83
Summa	100,00

	Kieselsäure.	Natron.	Kalk.
Neues Spiegelglas von St. Gobin . . .	100	16,9	20,6.

Ueber den durch diese Veränderung erzielten Erfolg berichtet Péligot wie folgt:

„Diese Zusammensetzungsveränderung hat das Resultat gehabt, die Qualität des Glases bedeutend zu verbessern, das Glas ist zwar schwer schmelzbar, aber weniger alkalisch und weniger angreifbar durch Feuchtigkeit. Gleichzeitig besitzt es mehr Glanz und Härte.“ Demselben Urtheile begegnet man überall, und wie die Spiegelglasfabriken der Gesellschaft von St. Gobin auf der einen Seite die grössten und besteingerichteten unserer Zeit sind, so beweist auf der anderen Seite auch ihr Produkt, dass sie, in Folge intelligenter stets vorwärts strebender Leitung, sich nicht nur was die Masse, sondern auch was die Preiswürdigkeit ihrer Fabrikate betrifft, auf der Höhe der Zeit zu erhalten wissen.

Während der Consum an Spiegelglas in Frankreich, England und Deutschland, namentlich was unbelegtes polirtes Glas (Fenster-scheiben) und Rohglas anbetrifft, enorm gestiegen, ist derselbe in Russland noch sehr gering, ja die Anwendung gegossener Schaufenster noch nicht einmal in den grossen Magazinen des Newsky-Prospects in St. Petersburg durchgängig adoptirt, in der Provinz noch kaum bekannt. Aehnliches gilt von der Verwendung des Rohglases, nur dass dasselbe noch seltener, ja nur in höchst vereinzeltten Fällen Anwendung gefunden. Nichts natürlicher daher, als dass die russische Guss-Glasindustrie sich noch in der Wiege befindet. Russland besitzt seit dem Eingehen der Kaiserlichen Manufaktur in St. Petersburg nur 2 Spiegelfabriken, und zwar die von Amelung & Sohn bei Dorpat und die von Smoljänninow zu Kiritz, im Spask'schen Kreise des Rjasan'schen Gouvernements. Beide Etablissements, ursprünglich auf Herstellung geblasenen Spiegelglases eingerichtet, liefern nunmehr nur gegossenes Glas, und zwar die Smoljänninow'sche Fabrik seit etwa einem Decennium, die Amelung'sche seit nunmehr 2 Jahren. Die frühere Periode beider Fabriken könnte, da die Produktion geblasener Spiegel, wenigstens was mittlere und grosse Maasse anbetrifft, in ganz Europa der Vergangenheit angehört, hier mit Fug und Recht übergangen werden, doch sei es gestattet, als Beweis dafür, wie das Sinken der Güte des ausländischen Produktes seinen Nachhall auch im Inlande gefunden, die Zusammensetzung einer Probe geblasenen Glases der Amelung'schen Hütte hier anzuführen:

Spec. Gewicht = 2,608.

Kieselsäure	62,29
Kali	21,12
Natron	6,78
Kalk	6,66
Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Antimonoxyd	3,25

Summa 100,00.

Das Glas zeigte intensiv braunrothe Färbung, und war mit sogenannten Entfärbungsmitteln übersetzt, ein Umstand, der, wie bereits früher erwähnt, auf den russischen Hütten sehr häufig vorkommt. Aus der Analyse ergibt sich das Verhältniss von

Kieselsäure	100
Natron . .	33,2
Kalk . . .	10,5

Man hat es demnach mit einem Verwandten des oben angeführten, von Vogel und Reischauer untersuchten Glases zu thun. Seit der Reorganisation der Hütte, bei der im Wesentlichen, sowol was die Schmelze, als was Arbeit betrifft, Stolberger — die Stolberger Hütte ist seit 1859 Filiale der Gesellschaft von St. Gobin — Erfahrungen benutzt, und dortige Methoden adoptirt wurden, ist die Zusammensetzung des Amelung'schen Glases nach einem Mittel aus zahlreichen Analysen:

Spec. Gewicht = 2,540

Kieselsäure	72,0
Natron . .	12,2
Kalk . . .	14,5
Thonerde .	1,0
Eisenoxyd .	0,3
Summe	100,0

oder auf 100 Kieselsäure berechnet:

Kieselsäure	100
Natron . .	17,0
Kalk . . .	20,1

Das Glas ist gut geschmolzen und geläutert, und der einzige wesentliche Vorwurf, den man ihm mit Recht bisher gemacht hat, ist sein intensiv grünlicher Stich, der in dem Eisengehalte des bisher von dieser Fabrik benutzten Sandes seine Ursache hat. Auch die Smoljaninow'sche Hütte reorganisirte sich vor ca. 10 Jahren nach Stolberger Muster, doch zeigt ihr Glas eine durchaus abweichende Zusammensetzung. Die Analyse ergab:

Spec. Gewicht = 2,445.

Kieselsäure . .	75,60
Natron . . .	16,78
Kalk	6,05
Thonerde . . .	1,39
Eisenoxyd . .	0,18
Summe	100,00

oder umgerechnet:

Kieselsäure	100
Natron . .	22,2
Kalk . . .	8,0

man hat es mithin mit einem Analogon des *älteren* St. Gobin'schen und englischen Glases zu thun. Das Glas war bedeutend heller als das Amelungsche, die Läuterung liess indess Manches zu wünschen übrig, indem nur zu häufig haarfeine Fäden von dem Glase verschiedenen Brechungs-Coëfficienten (vom Publikum meist für Politurfehler gehalten), dasselbe durchsetzen, Streifen, die bei gutem Ofen und hinreichender Aufmerksamkeit beim Gemengemachen, Schmelzen und Giessen vermieden werden können.

H. E. Benrath¹⁾ (in Dorpat) suchte auf Grund eigener und von Anderen angestellter Analysen die Constitution des Bleiglases (Krystalls) zu ermitteln. Die Analysen ergeben:

(Siehe Tabelle Seite 382.)

Die wesentlichsten Abweichungen, welche durch Nr. V und VII repräsentirt werden, scheinen eine auf der Hand liegende Veranlassung zu haben. Das Bleiglas besitzt ein hohes specifisches Gewicht und grosses Brechungsvermögen, und es erscheinen Nr. V und VII als Versuche, beide Eigenschaften zu erhöhen, ohne die an und für sich schon geringe Resistenzfähigkeit des Bleiglases mehr als unbedingt erforderlich herab zu drücken. Steigerung des Gewichtes und des Brechungsvermögens sind augenscheinlich auch Zweck mancher von Bontemps vorgeschlagener Satzveränderungen; doch sind die aus solchen Sätzen hervorgegangenen Gläser sehr basischer Natur, mithin noch weicher. Gilt nun für bleifreies und bleihaltiges Glas dieselbe Normalzusammensetzung nach Aequivalenten, so scheinen folgende Gläser, in denen das Bleioxyd theilweise durch Kalk ersetzt wurde, hier noch von besonderem Interesse. Angeordnet wurde die Uebersicht nach steigendem Gehalte an Kalkglas.

(Siehe Tabelle Seite 383.)

Die Abweichungen bezwecken, wie oben, einerseits die Erhöhung des specifischen Gewichtes; andererseits verfolgen sie, so weit sie beabsichtigte zu sein scheinen, nach der beliebten, aber nur bedingt richtigen Methode der Vergrösserung des Sandzusatzes eine Erhöhung der Resistenzfähigkeit.

Nachdem das früher von J. von Liebig²⁾ empfohlene Verfahren der Versilberung von Glas unbeschadet seiner grossen Vorzüge in der Praxis einige schwache Stellen gezeigt, hat v. Liebig³⁾

1) H. E. Benrath, vom Verf. mitgetheilt.

2) Jahresbericht 1856 p. 168; 1859 p. 283; 1866 p. 297.

3) J. von Liebig, Annal. der Chemie u. Pharmacie Supplement V p. 257; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1867 p. 652; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 236; Polyt. Centralbl. 1868 p. 173; Polyt. Notizbl. 1868 p. 49; Zeitschrift f. Chemie 1868 p. 384; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 34.

	I. Krystall von Baccarat, nach Des Verf.'s Analyse.	II. Aus der engli- schen Compo- sition Hamm berechnet.	III. Aus dem Godard'- schen Satze berechnet.	IV. Englisches Krystall, ana- lysirt von Faraday.	V. Krystall von Newcastle. Berthier.	VI. Krystall von London. Berthier.	VII. Krystall von Vonnèche. Berthier.
Kieselensäure	50,18	49,3	53,9	51,93	51,4	59,2	56,0
Bleioxyd	38,11	38,6	35,1	33,28	37,4	28,2	34,4
Kali	11,61	12,1	11,0	13,67	9,4	9,0	6,6
Thonerde, Eisen, Nickeloxyd, Mangan	0,04	—	—	—	2,0	1,4	1,0
Normalkrystall ($K_2Pb_2Si_{10}$)	99,95	100,0	100,0	98,88	100,2	97,8	96,0
PbO, 3SiO ₂	97,40	95,7	94,1	89,3	88,9	75,6	58,8
KO, 3SiO ₂	—	—	1,5	—	11,0	1,5	22,5
PbO	1,81	2,9	—	9,0	—	—	—
KO	0,70	1,4	—	0,6	—	—	—
SiO ₂	—	—	4,4	—	3,3	19,3	15,7
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ + NiO + MnO	0,04	—	—	—	2,0	1,4	1,0
	99,95	100,0	100,0	98,88	100,2	97,8	96,0

	I.	II.	III.	IV.
	Flintglas nach Guinand, analysirt von Dumas	Krystall nach einem von Schür publicirten Satze	Krystall un- bekannter Herkunft, ana- lysiert von Dumas	Halbkry stall nach einem Schür'schen Satze
SiO_2	42,5	64,6	56,0	65,5
PbO	43,5	23,7	32,5	16,0
CaO	0,5	1,8	2,6	9,1
KO	11,7	9,9	8,9 NaO	9,4
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	1,8	—	—	—
	100,0	100,0	100,0	100,0
Normalglas	81,1	77,5	71,6	95,0
Hiervon $\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ KO, } 3 \text{ SiO} + 7 \text{ PbO, } 3 \text{ SiO}_2 \\ 6 \text{ KO, } 3 \text{ SiO} + 7 \text{ CaO, } 3 \text{ SiO}_2 \end{array} \right.$	77,3	63,6	51,6	28,5
$\text{PbO, } 3 \text{ SiO}_2$	3,8	13,9	20,0	66,5
$\text{KO, } 3 \text{ SiO}_2$	—	—	24,0	—
PbO	—	1,8	—	—
KO	14,7	—	—	5,0
SiO_2	2,4	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$	—	20,7	4,4	—
	100,0	100,0	100,0	100,0

sich veranlasst gesehen, diejenigen Mischungsverhältnisse mitzutheilen, die er erfahrungsweise als die besten erkannt hat. Die Silberlösung wird durch Auflösen von 1 Th. Silbernitrat in 10 Th. destillirtem Wasser dargestellt, die Ammoniaklösung (salpetersaures Ammoniak) habe ein spec. Gewicht von 1,115; man kann die Nitratlösung auch durch eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak von 1,105—1,106 ersetzen. Die Natronlauge muss aus chlorfreiem kohlsaurem Natron bereitet werden und ein spec. Gewicht von 1,050 haben; 8 Volumen einer Lauge von 1,035 spec. Gewicht, so wie man sie bei ihrer Darstellung gewinnt, geben abgedampft auf 2 Volumen eine Lauge von 1,050.

A. *Versilberungsmischung*: 100 Volumen Ammoniaklösung [der Lösung a) oder b)]

140	„	Silberlösung
750	„	Natronlauge
<hr/>		
990 Volumen.		

Wendet man schwefelsaures Ammoniak an, so muss in die Silberlösung die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks eingegossen und sodann erst die Natronlauge in kleinen Portionen zugefügt werden: die Flüssigkeit ist nach der Mischung trübe und muss zur Klärung mindestens 3 Tage lang ruhig stehen bleiben, ehe sie verwendet werden kann. Die klare Lösung wird mit einem Heber abgezogen.

Reduktionsflüssigkeit: a) 50 Grm. weisser Candiszucker werden in Wasser zu einem dünnen Syrup aufgelöst, sodann 3,1 Grm. Weinsäure zugesetzt und 1 Stunde im Sieden gehalten; die Flüssigkeit wird sodann mit Wasser bis zum Volumen von 500 Kubikcentimeter verdünnt. b) Man übergiesst 2,857 Grm. trockenes weinsaures Kupferoxyd mit Wasser und setzt sodann tropfenweise so viel Natronlauge zu, bis das blaue Pulver sich gelöst hat. Man verdünnt die Lösung bis zum Volumen von 500 Kubikcentim.

B. *Reduktionsmischung*: 1 Volumen der Zuckerlösung (a) mischt man mit

1	„	der Kupferlösung (b), und setzt
8	„	Wasser zu.
<hr/>		
10 Volumen.		

C. *Versilberungsflüssigkeit*: 50 Volumen Versilberungsmischung (A)

10	„	Reduktionsmischung (B)
250 bis 300	„	Wasser.

Bei der Versilberung werden die Gläser in die Kästen reihenweise 2 zusammen vertikal eingesetzt, die Versilberungsflüssigkeit (A) mit dem Wasser in einem besonderen Gefässe verdünnt, sodann die Reduktionsflüssigkeit zugemischt und die Kästen damit gefüllt; im

Winter ist es zweckmässig, warmes Wasser zu nehmen, so dass die Temperatur 20 bis 28° C. erreicht. Gläser zu optischen Zwecken müssen in horizontaler Lage versilbert werden, so dass sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren; die Silberfläche muss durchsichtig mit blauer Farbe und glänzend sein, und so fest haften, dass sie beim Poliren nicht abgerieben wird. Diese Versilberung ist für die Fabrikation von Spiegeln berechnet, deren Herstellungskosten die der gemeinsten Spiegelsorten (Nürnberger Judenmaass-Spiegel) nicht übersteigen. Besondere Bestimmungen ergeben, dass man mit diesen Mischungen vollkommene Spiegel herstellen kann, mit einer Silbermenge, die auf 1 Quadratmeter nicht mehr als 3 bis 3 $\frac{1}{2}$ Grm. Silber beträgt. Ohne den Kupferzusatz lässt sich dies nicht bewerkstelligen; der Verf. ist nicht im Stande, eine Erklärung hiervon zu geben. Die Wirkung des Kupfers giebt sich leicht zu erkennen, wenn man eine sehr verdünnte kupferfreie Lösung in einer Glasröhre mit der Zuckermischung versetzt und ruhig stehen lässt; der Silberabsatz ist alsdann weiss gefleckt und löcherig; ist eine Spur Kupfer dabei, so ist der Absatz spiegelglänzend und fehlerfrei; bei mehr Kupfer setzt sich gar kein Silber ab. Es sind hier Adhäsionswirkungen im Spiel, welche sich theoretischen Betrachtungen entziehen; es kommt darauf an, der Flüssigkeit eine solche Beschaffenheit zu geben, dass die Flüssigkeitstheilchen weniger Adhäsion zum Silber als die Glastheilchen haben, deren Oberfläche von der Flüssigkeit benetzt wird; ist die Adhäsion der Flüssigkeitstheilchen grösser, so belegt sich das Glas nicht. Mit der oben beschriebenen Methode der Versilberung hat eine Fabrik in der Nähe Nürnbergs über ein Jahr lang gearbeitet und sehr schöne Spiegel geliefert; sie fanden jedoch keinen Absatz. Es ist aber zu erwarten, dass mit der Zeit die Vorurtheile gegen die Silberspiegel schwinden werden ¹⁾). —

Spiegelbelege. Die fortwährende Berührung mit Quecksilber hat bekanntlich höchst nachtheilige Einwirkungen auf die Gesundheitsverhältnisse des Menschen und die mit dem Belegen von Spiegeln beschäftigten Arbeiter sind denselben in hohem Maasse ausgesetzt. Das Quecksilber wirkt nach neueren Erfahrungen nicht sowol durch seinen Dunst oder Dampf, als vielmehr durch seinen Staub schädlich. Nach der Entdeckung von W. Crookes ²⁾ lässt sich aber

1) Ueber das von A. Martin beschriebene Verfahren der Versilberung des Glases mittelst *invertirten* Zucker (Annal. de Chimie et de Phys. (4) XV p. 94; Dingl. Journ. CXCI p. 43) kann, weil es zu spät zur Kenntniss der Redaktion kam, erst im nächsten Jahrgange berichtet werden.

Die Redaktion.

2) Jahresbericht 1865 p. 132; 1866 p. 69; 1867 p. 95 u. 128.

Wagner, Jahresber. XIV.

25

das Stauben des Quecksilbers dadurch verhüten, dass man ihm ca. $\frac{1}{2}$ Proc. Natrium zusetzt. Von diesem Metall kostet das Pfund zwar gegen 2 Thlr., trotzdem würde aber die Mehrausgabe nicht allzu hoch ins Gewicht fallen, da durch Anwendung von Natrium dem durchaus nicht unbedeutenden Verluste durch Verstauben vorgebeugt ist. Franz Reindel¹⁾ (in Kempten im Allgäu) richtet daher an alle Besitzer von Spiegelbeleganstalten die Bitte, nur mit Natrium versetztes Quecksilber zu verarbeiten und seiner Zeit die gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen²⁾.

W. Wernicke³⁾ beschreibt ein Verfahren der Vergoldung des Glases für optische Zwecke. Wie bekannt, pflegt man jetzt, nach dem Vorschlage Foucault's, um bei Sonnenbeobachtungen die Wirkung der Sonnenstrahlen abzuschwächen, die Objective der Fernröhre mit dünnen durchsichtigen Silberschichten zu belegen, ein Verfahren, welches an mehreren Sternwarten bereits eingeführt ist. Einer längeren Benutzung des Metallspiegels steht aber die Natur des Silbers entgegen, welches an der atmosphärischen Luft in Folge ihres Gehalts an fremden Gasen nach nicht sehr langer Zeit seinen Glanz verliert. Man hat daher versucht, das Silber für die genannten Zwecke durch Gold zu ersetzen, aber die angegebenen Methoden haben sich bei näherer Prüfung als unsicher herausgestellt. J. v. Liebig⁴⁾ hat ein Verfahren der Glasvergoldung entdeckt, welches darin besteht, dass eine besonders vorbereitete alkalische Goldlösung durch eine Mischung von Weingeist und Aether reducirt wird. Das Gelingen dieses Verfahrens ist jedoch an nicht ermittelte Bedingungen geknüpft und daher, wie Liebig selbst sagt, im Grossen überhaupt nicht zu verwenden. Mit optischen Versuchen beschäftigt, hat der Verf. vor einiger Zeit ein Verfahren gefunden, welches nie versagt und stets leicht und bequem ausgeführt werden kann. Man bereitet zur Herstellung einer glänzenden und fest haftenden Goldschicht auf Glas 3 Lösungen,

1) Franz Reindel, Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 52; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 323; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 258; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 1187.

2) Nach meiner Meinung ist Reindel's Vorschlag, so wohlgemeint er auch sein mag, nicht realisirbar, denn durch Zusatz von 0,5 Natrium verliert Quecksilber seinen flüssigen Zustand und überzieht sich nach längerer Zeit an der Luft mit einer Efflorescenz von Natronsesquicarbonat!

R. Wagner.

3) W. Wernicke, Poggend. Annal. CXXXIII p. 183; Bullet. de la soc. chim. 1868 Juillet p. 68; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 51; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 479; Polytechn. Notizbl. 1868 p. 84; Chem. Centralbl. 1868 p. 1053; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 540; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 59.

4) Jahresbericht 1856 p. 169.

welche man längere Zeit aufbewahren kann und zum Gebrauche nur in bestimmten Verhältnissen zu mischen hat.

α) Eine Lösung von Goldchlorid in Wasser, welche in 120 Kubikcentimeter 1 Grm. Gold enthält. Man löst hierzu das Gold in möglichst wenig Königswasser, verdampft im Sandbade die überschüssige Säure und verdünnt dann bis auf 120 Kubikcent. Es ist hierbei nicht nothwendig, das salzsäurehaltige Goldchlorid bis zur Bildung des Chlorürs zu erhitzen, weil ein ganz geringer Gehalt an Säure für die Bildung eines guten Spiegels nicht von Belang ist. Dagegen muss diese Goldlösung absolut frei von solchen Metallen sein, welche durch die Reduktionsflüssigkeit metallisch ausgeschieden werden, namentlich frei von Silber. Enthält das Goldchlorid Spuren von Chlorsilber, so wird das meiste Gold pulverförmig gefällt und der dünne missfarbige spiegelnde Goldüberzug löst sich sehr bald vom Glase ab.

β) Eine Natronlauge vom specifischen Gewicht 1,06. Diese braucht nicht rein zu sein; Verf. hat zu seinen Versuchen käufliche, mit gewöhnlichem Kalk kaustisch gemachte Soda, welche Chlor und Schwefelsäure enthielt, mit demselben Erfolge, wie chemisch reine Natronlauge, benutzt.

γ) Die Reduktionsflüssigkeit. Man mischt 50 Grm. englischer Schwefelsäure mit 40 Grm. Alkohol und 35 Grm. Wasser, destillirt nach Zusatz von 50 Grm. feinem Braunsteinpulver im Sandbade bei gelinder Wärme und leitet die Dämpfe in eine mit 50 Grm. kalten Wassers gefüllte Flasche. Man destillirt so lange, bis sich das Volumen des vorgeschlagenen Wassers verdoppelt hat. Die erhaltene Flüssigkeit, welche Aldehyd und etwas Essig- und Ameisenäther enthält, versetzt man mit 100 Kubikcent. Alkohol und 10 Grm. mittelst Salpetersäure invertirten Rohrzuckers, und ergänzt die Mischung durch Zusatz von destillirtem Wasser auf 500 Kubikcentimeter. Die Ueberführung des Zuckers geschieht in der Weise, dass man 10 Grm. gewöhnlichen Rohrzuckers in 70 Kubikcent. Wasser löst, die Lösung mit $\frac{1}{2}$ Grm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,34 versetzt und eine Viertelstunde lang kocht. Diese Reduktionsflüssigkeit, in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt, lässt sich mehrere Monate hindurch mit gleichem Erfolge benutzen.

Um nun einen Plan- oder Holzspiegel herzustellen, mischt man in einem passenden Glasgefäße einen Theil der Natronlauge mit dem 4fachen Volumen der Goldlösung und fügt alsdann $\frac{1}{35}$ bis höchstens $\frac{1}{30}$ des Ganzen von der Reduktionsflüssigkeit hinzu. Die Mischung färbt sich schnell grün von ausgeschiedenem Golde; man bringt sie sogleich mit der zu vergoldenden Glasfläche in Berührung, und zwar so, dass sich das Gold von unten nach oben ansetzen kann. Die Schnelligkeit der Vergoldung ist von der Temperatur abhängig. Bei

einer mittleren Zimmerwärme von 15° R. beginnt der Spiegel sich nach 30 Minuten zu bilden, nach $1\frac{1}{2}$ Stunde ist er mit prächtig grüner Farbe durchsichtig, und nach $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden hat er eine solche Dicke erreicht, dass er nur eben mit tief dunkelgrünem Lichte durchscheinend ist. Bei 45° bis 50° R. geht derselbe Process schon nach 20 bis 25 Minuten vor sich, bei 60° R. noch schneller; eine höhere Temperatur anzuwenden, ist jedoch unzweckmässig, weil das Gold alsdann weniger fest am Glase zu haften scheint. Innerhalb der angegebenen Grenzen ist die Güte der Spiegel in Bezug auf Glanz und Haltbarkeit dieselbe; allein es kann zuweilen vorkommen, dass in der Wärme die in der Flüssigkeit stets in geringer Menge enthaltene Luft in Bläschen aufsteigt und hierdurch feine Löcher im Spiegel verursacht, welche zwar nicht im reflektirten, wohl aber im durchgehenden Lichte sichtbar sind; aus diesem Grunde ist es, bei Anwendung von Wärme, zweckmässig, die alkalische Goldlösung vor dem Zusatz der Reduktionsflüssigkeit, bevor man sie mit dem zu vergoldenden Glase in Berührung bringt, bis fast zum Sieden zu erhitzen. Der Spiegel wird mit Wasser abgespült und auf Fliesspapier mit der belegten Fläche nach unten schräg gegen eine Wand gestellt, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

R. Böttger¹⁾ hat sich veranlasst gesehen, vorstehendes Verfahren so zu vereinfachen, dass dasselbe von Jedermann jetzt leicht wird in Ausführung zu bringen sein, da sämtliche dazu erforderliche Ingredienzen als Handelsartikel zu beziehen sind. Das von ihm befolgte Verfahren unterscheidet sich darin wesentlich von dem des Erfinders, dass man die Vergoldung des Glases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur innerhalb *weniger Minuten*, nämlich nach erfolgtem Mischen der betreffenden Flüssigkeiten schon innerhalb *circa 5 Minuten* im schönsten Glanze eintreten sieht. Die Concentration der Goldsolution hat der Verf. unverändert, wie sie Wernicke angiebt, beibehalten, nämlich 1 Grm. Feingold durch Auflösen in Königswasser in möglichst säurefreies Goldchlorid verwandelt und dieses sodann in 120 Kubikcentimeter destillirten Wassers gelöst. Die Aetznatronflüssigkeit stellt er dar, indem er 6 Grm. Aetznatron (Natronhydrat) in 100 Kubikcent. Wasser löst; und endlich die Reduktionsflüssigkeit gewinnt er durch Auflösen von 2 Grm. gewöhnlichem Stärkezucker in 24 Kubikcent. destillirten Wassers, 24 Kubikcent.

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868 p. 129; Bullet. de la soc. chim. 1868 Août p. 164; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 288; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 413; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 114; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 64; Polyt. Centralbl. 1868 p. 984; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 223; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 194.

80 procentigem Alkohol und 24 Kubikcent. käuflichen Aldehyds von 0,870 spec. Gewicht. Gut ist es, diese Reduktionsflüssigkeit nur für einen Tag in Vorrath zu halten, da sie bei längerem Aufbewahren in ihrer Wirksamkeit etwas einbüsst. Will man nun ein doppelwandiges oder irgend ein anderes gewöhnliches Hohlglas, eine Glaskugel, ein Cylinderglas und dergleichen mit einer spiegelgl nzenden Goldschicht bekleiden, so braucht man den inneren Raum dieser Gläser nur etwa bis zur Hälfte mit der zur Vergoldung dienenden Gesammtfl ssigkeit anzufüllen, und dann die betreffenden Gläser während 5 Minuten anhaltend so zu bewegen, dass die Flüssigkeit die Innenwände derselben genau bespült. Zu dem Ende schüttet man von der Goldsolution 4 Raumtheile in ein besonderes Mischglas, setzt derselben 1 Raumtheil Aetznatronlösung und hierauf $1\frac{1}{16}$ Raumtheil von der Reduktionsflüssigkeit zu, schüttet behende das ganze Flüssigkeitsquantum in das zu vergoldende wohlgereinigte Hohlglas und sorgt dafür, dass durch Hin- und Herbewegen des Glases die Flüssigkeit alle Wandungen geb rig benetzt. Hat man es mit einem Planglase zu thun, welches auf der einen Seite mit einer spiegelnden Goldschicht versehen werden soll, so braucht dasselbe nur wagerecht auf das Niveau der eben erwähnten Gesammtfl ssigkeit gelegt und nicht tiefer als bis zur jedesmaligen Wanddicke des Glases, circa 5 Minuten lang, eingetaucht zu werden. Das hier mitgetheilte Verfahren ist nicht nur ein ausserordentlich schnell zum Ziele führendes, sondern, bezüglich des Aufwandes an Gold, auch insofern ein sehr ökonomisches zu nennen, als nur eine verhältnissmässig geringe Menge metallischen Goldes als spiegelnder Beleg auf dem Glase sich fest absetzt, dagegen der grösste Theil in Gestalt lockerer Flocken nach dem Vergoldungsprocesse in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und dann nur abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet und schwach gegl ht zu werden braucht, um als Feingold wieder zur Verwendung für Goldchlorid zu dienen. Beabsichtigt man für gewisse Fälle eine ungewöhnlich starke Vergoldung des Glases, so lässt sich das hier beschriebene Verfahren mit einem und demselben vergoldeten Gegenstande, so oft in unmittelbarer Aufeinanderfolge, wiederholen, als man wünscht.

Liesegang ¹⁾ schildert Siegwart's Verfahren, Photographien in Glas zu  tzen. Das Aetzen des Glases bezweckt die Herstellung einer matten Zeichnung auf klarem Grund, oder einer klaren Zeichnung auf mattem Grund, und wird meistens in der Weise bewirkt, dass man das Glas mit einem Wachs berzuge versieht und

1) Liesegang, Photograph. Archiv 1868 p. 234; Polyt. Notizbl. 1868 p. 328.

die Zeichnung einradirt, oder im anderen Falle mit Wachsfarbe oder Firniss auf Glas zeichnet und dann das freiliegende Glas durch Fluorwasserstoffsäure ätzt. Die Säure verwandelt die Basen der Silicate in lösliche Fluorsalze, kann aber an den mit Wachs bedeckten Stellen nicht wirken. Die Säure wird theils in Dampfform, theils wässerig angewendet, meistens aber nimmt man eine Mischung von fein gepulvertem Flussspath mit verdünnter Schwefelsäure. Siegwart schlägt nun folgendes Verfahren vor: Man stellt sich eine Gelatine-lösung dar, wie man sie beim Joubert'schen (oder Obernetter'schen) Verfahren mit Einstäubung braucht, macht diese mit doppelt chromsaurem Kali empfindlich, überzieht damit das Glas, belichtet unter einem Positiv oder Negativ, je nachdem die Zeichnung oder der Fond matt werden soll; nach der Belichtung stäubt man das latente Bild mit recht fein gepulvertem Flussspath, besser noch mit feinem Kryolithpulver ein, anstatt mit Schmelzfarbe, überzieht es mit dünnem Rohcollodium und behandelt es sodann mit verdünnter Schwefelsäure. Das Flussspathpulver haftet nur an den vor dem Licht geschützten Stellen, und auf diese erstreckt sich auch die Aetzung. Da die Halbtöne weniger Licht erhielten, als die Schatten, nehmen diese eine verhältnissmässig geringere Menge Flussspathpulver an, als die Lichter, werden also auch entsprechend weniger tief geätzt. Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man ein Harz aufstäubt, etwa Benzoë, Copal, Schellack, Dammar, Botanybaiharz, Bernstein, Asphalt (welcher bei 100° C. schmilzt), natürlich alle ganz fein pulverisirt und gesiebt. Diese Bilder kann man auf bekannte Weise auf Glas übertragen, dieses sodann allmählig bis zum Schmelzpunkt des betreffenden Harzes erwärmen, wodurch das Harz am Glase festklebt und nun, bei den darauf folgenden Aetzungen mit Fluorwasserstoffsäure, als Deckgrund dient. Auf diese Weise lassen sich Halbtöne gut erzielen. Nimmt man statt Harz einen recht leicht schmelzbaren Glasfluss oder borsaures Bleioxyd und schmelzt nachher im Muffelofen ein, so hat man gleichsam eine Aufschliessung des gewöhnlichen Glases an den betreffenden Stellen bewerkstelligt. Durch nachherige Behandlung mit einer starken Säure lassen sich die aufgeschlossenen Stellen ausziehen, wodurch man glänzende Zeichnungen erhält. Statt das borsaure Bleioxyd aufzustäuben, könnte man dasselbe auch wie beim Kohleverfahren der Gelatinemischung beifügen. Sehr schöne Effekte lassen sich nach diesem Verfahren erzeugen, indem man statt des weissen Glases farbiges Ueberfangglas anwendet; man erhält dann farbiges Zeichnungen auf weissem Grund. Sogar zweifarbige Bilder lassen sich herstellen; man kann nämlich Ueberfangglas herstellen, dessen Masse anders gefärbt ist, als der Ueberzug, z. B. gelbes Glas mit blauem Ueberzug. Durch die Aetzung erhält man eine gelbe

Zeichnung auf grünem Grund. Eine Menge von Variationen ergeben sich hier von selbst dem Glastechniker.

Ueber die Verwendung des Glases als Gespinnstfaser. Seit Jahrhunderten weiss man, dass das Glas zu feinen Fäden gesponnen werden könne. Die älteren Fabrikate dieser Art besaßen aber immer eine gewisse Sprödigkeit, und Stoffe, deren Einschuss ganz oder theilweise aus Glasfäden bestand, waren bald in ihrem Gebrauch verpönt, da sich kleine Splitter ablösten, in die Haut des diese Stoffe Tragenden eindringen und dort ein Jucken, ja selbst Geschwüre zur Folge hatten. Diese Nachtheile treten nun bei den Erzeugnissen Brunfaut's¹⁾ nicht mehr auf. Der Erfinder, welcher gegenwärtig in Wien seine Erzeugnisse — Damenhüte, Coiffuren, Schleifen, Schleier, Armbänder, Netze, Federn etc. — herstellt, bedient sich hierzu eines sehr einfachen Verfahrens. Das verwendete Glas ist in feine Streifen von rechteckigem oder quadratischem Querschnitt von ca. 4 Quadratmillimeter geschnitten. Die Spitze dieser Stäbchen wird durch die Flamme eines Gasgebläses erhitzt und mittelst eines zweiten Stäbchens werden die Fäden abgezogen und auf ein nebenstehendes hölzernes Rad geworfen, welches rotirt. Dieses Rad, in der Hauptform einer Riemenscheibe ähnlich, mag einen Durchmesser von 1 Meter und eine Radkranzbreite von 0,1 Meter haben. Auf dem Umfange des Rades windet sich der Glasfaden auf, ähnlich wie Coconfäden am Seidenhaspel. Es erfordert eine bedeutende Uebung in der Erhitzung des Glases, um einen gleichmässig dicken, beliebig langen Glasfaden herzustellen und einestheils hierin, vorzüglich aber in der chemischen Zusammensetzung des Glases dürfte das Wesentliche der Brunfaut'schen Verbesserung zu suchen sein. Daraus ist ersichtlich, dass nur Ein Faden gleichzeitig gebildet wird und sind hierzu gegenwärtig zwei Personen — eine am Blastisch, eine zweite zum Drehen des Rades — erforderlich. Muss schon dies eine Unvollkommenheit des Verfahrens genannt werden, so verdient diese Bezeichnung noch mehr der Umstand, dass Brunfaut den am Umfang des Rades in vielen Windungen liegenden Faden bisher nicht abhaspeln kann. Das Ablösen der Fadenwindungen vom Rad erfolgt vielmehr dadurch, dass die Fäden an einer Stelle durchschnitten und dann abgenommen werden, wodurch man eine Anzahl Fäden von der Länge eines Radumfanges erhält. Aus diesen werden durch Flechten, Netzen, Kräuseln, Häkeln etc. Modeartikel hergestellt. Es kann wohl erwartet werden, dass obige Unvollkommenheiten der Erzeugung gehoben werden können, und dass es gelingt, mehrere Fäden gleichzeitig am Rad aufzuwinden, denen zu-

1) Dingl. Journ. CXC p. 432 u. 493; Polyt. Notizbl. 1868 p. 351; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 438 u. 497.

sammen so viel Kraft eigen ist, dass sie auch wieder abgehaspelt werden können. — Die Glasfäden Brunfaut's haben nach den Messungen des Professors Fr. Kick in Prag einen Durchmesser von 0,006—0,012 Millimeter, sie sind also noch etwas feiner als einfache Coconfäden und dabei von einer bewunderungswürdigen Gleichheit. Ihr Glanz übertrifft den der Seide bei Weitem und Brunfaut versteht es, die Glasfäden zu kräuseln und stellt Glaslocken und sogenannte Glaswatte her. Letztere, in der Hand zu einem Klümpchen zusammengepresst, lässt sich wieder aufrütteln und aufblasen und vertheilt sich — Spinnfäden ähnlich — auf den Raum von nahe einem Kubikfuss! Es dürften sich Brunfaut's Glasfäden auch wohl zu Fadenkreuzen optischer Instrumente verwenden lassen.

Neues Verfahren zum Glassprengen¹⁾. Bei diesem auf den Krystallglaswerken zu Baccarat erfundenen Verfahren werden anstatt der bisher üblichen Mittel zum Sprengen des Glases heisse Gase benutzt. Man leitet dieselben mittelst eines in eine feine Spitze oder in einen dünnen Schlitz endenden Rohres auf das zu sprengende oder zu zerschneidende Stück und erhält dadurch einen so scharfen und begrenzten Sprung, als man nur wünschen kann. Hält man z. B. eine Flasche vor einen aus einem horizontalen dünnen Schlitz austretenden Strom eines heissen Gases, giebt ihr eine ganze Drehung um ihre Axe, indem man sie fortwährend ganz nahe vor den Schlitz oder Brenner des Rohres hält, und befeuchtet dann den in dieser Weise um sie gezogenen heissen Ring, so wird sie dadurch rasch in zwei Theile getrennt, welche schärfere Ränder zeigen, als wenn man zu dem in Rede stehenden Zwecke die bisher üblichen Mittel benutzt. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht in seiner ununterbrochenen und raschen Ausführbarkeit, da die Herstellung eines continuirlichen Stromes von heissem Gase, heisser Luft oder heissem Dampfe durchaus keine Schwierigkeit darbietet, sowie in der scharfen Begrenzung des zu bewirkenden Schnittes oder Sprunges.

Auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 war aus Belgien ein Kühllofen für Fensterglas, erfunden von D. Bievez in Haine-Saint-Pierre, ausgestellt, welcher sich bei vielfacher Benutzung als vortheilhaft erwiesen hat. In den gewöhnlichen Kühlöfen erleidet jede Glastafel einen zweimaligen Transport; dabei wird sie mehr oder weniger verbogen und selten erhält sie wieder eine ebene Oberfläche. Der von D. Bievez²⁾ construirte Ofen hat den Zweck, diesem Uebelstande

1) Les Mondes XVII p. 17; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 505; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1126; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 278; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 359; Polyt. Notizbl. 1868 p. 258.

2) D. Bievez, Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 Avril p. 207; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 312; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1167.

abzuhelfen. Er besteht aus dem eigentlichen Ofen und aus einer Reihe vertikaler Rahmen, welche sich in vertikalen Ebenen bewegen können. Dabei laufen sie in gusseisernen Falzen, welche zu beiden Seiten in dem Mauerwerke des Ofens angebracht sind. Ihre oberen Seiten, welche über das Gewölbe des Ofens hervortreten, sind durch eine Längsstange mit einander verbunden. Sie werden durch Gegengewichte im Gleichgewicht erhalten, so dass es nur geringer Kraft bedarf, um sie in Bewegung zu setzen. Die unteren Seiten der Rahmen tragen Rollen, in deren Hohlkehlen parallele eiserne Stangen liegen. Die Enden dieser Stangen reichen bis vor die Oeffnung des Ofens und sind hier durch ein Querstück mit einander verbunden, mittels dessen man sie alle auf ein Mal vorziehen und wieder zurückschieben kann. Im Zustande der Ruhe befinden sich sowohl diese Stangen, als auch die Rollen, in deren Hohlkehlen sie liegen, in rinnenförmigen Vertiefungen, welche in der Sohle des Ofens angebracht sind.

Zur Reinigung der Steinkohle, die in der Glasfabrikation zur Reduktion des Sulfates dient, schlägt Hargreaves¹⁾ sein (bei „Sodafabrikation“) beschriebenes Aufbereitungsverfahren vor.

1) Dieser Jahresbericht p. 201.

B. *Keramik.*

E. Richters¹⁾ (in Waldenburg) hat werthvolle Untersuchungen über die feuerfesten Thone veröffentlicht, deren Ergebnisse wir im Auszuge mittheilen. Die frühere Ansicht, dass die Schmelzbarkeit eines Thones in Folge des Vorhandenseins von sogenannten Flussmitteln (Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd u. s. w.) sei, hat C. Bischof als eine irrthümliche bewiesen. 1863 stellte C. Bischof²⁾ den Satz auf, dass das Wesen der Feuerbeständigkeit der Thone in deren Thonerdegehalte bestehe. Die Behauptung, dass durch Zusatz von Kieselsäure die Strengflüssigkeit eines Thones erhöht werde, sei nur relativ gültig, oder mit anderen Worten, gelte nur so lange, als kein wesentlich höherer Hitzegrad als Gussstahlschmelzhitze angewendet werde. Bis zu dieser Grenze nehme allerdings mit der verhältnissmässigen Zunahme der Kieselsäure auch die Strengflüssigkeit der Thone zu, wobei jedoch auf die von H. Rose zuerst entdeckten verschiedenen Molecularzustände der Kieselsäure Rücksicht genommen werden muss, indem die amorphe Kieselsäure von 2,2—2,3 spec. Gewicht, wie solche z. B. in der Lüneburger Infusorienerde, gewissen Opalen etc. vorkommt, wesentlich leichtflüssigere Verbindungen mit Thonerde bildet als die krystallisirte oder krystallinisch dichte Kieselsäure von 2,6 spec. Gewicht, wie solche in Bergkrystall, Quarz, Feuerstein etc. vorkommt. Erhöhe man die Prüfungshitze über den Schmelzpunkt des Gussstahles, so dass die Silicatbildung bereits eingetreten sei, so sei das in der Hitze entstandene Silicat, welches mehr Kieselsäure enthalte, leichter schmelzbar als das an Kieselsäure ärmere. Zur Bildung eines Silicat sei hiernach eine um so länger andauernde Erhitzung nöthig, je mehr Kieselsäure in die Verbindung eingehen soll; das Flüssigwerden der ganzen Masse der gebildeten Silicate, wozu überhaupt eine höhere Temperatur nöthig, finde dagegen umgekehrt eher und vollständiger

1) E. Richter, aus dessen Inauguraldissertation: Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone, Breslau 1868, Korn.

2) Jahresbericht 1863 p. 415.

statt bei vorherrschender Kieselsäure. Auch der Einfluss der sogenannten Flussmittel auf die Güte eines feuerfesten Thones sei nur in beschränkter Weise entscheidend; am nachtheiligsten wirke ein Gehalt an Alkalien, dann folge das Eisen, namentlich das Eisenoxydul, hierauf die Kalkerde und am wenigsten nachtheilig sei die Magnesia. Aus seinen Versuchen zog Bischof folgende Schlüsse: Von zwei oder mehr Thonen, die übrigens einander in der Zusammensetzung sehr ähnlich, ist derjenige der strengflüssigere, welcher 1) der thonerdebaltigere ist, 2) am meisten Sand mechanisch beigemischt enthält; 3) wird der strengflüssigere auch weniger Flussmittel enthalten, doch ist dabei zu beachten, dass deren nachtheilige Wirkung eine nach dem Obigen qualitativ verschiedene ist, und 4) dürfte der grössere Wassergehalt auf eine grössere Strengflüssigkeit deuten. Diesen Gegenstand hat nun Richters neuerdings weiter untersucht und seine Untersuchungen in einer besondern Abhandlung¹⁾ veröffentlicht. Richters folgert aus seinen Versuchen, dass die Ansicht von Bischof, wonach die Feuerbeständigkeit eines Thones von dessen Thonerdegehalt abhängt, nicht richtig ist und sucht das auch durch Hinweisung auf die äusserst geringen Abweichungen in der Zusammensetzung von Thonen, die verschieden feuerbeständig sind, namentlich in Betreff ihres Thonerde- und ihres Kieselsäuregehaltes, zu bekräftigen. Von verschiedenen Sorten belgischer Thone, die Bischof selbst analysirt hat, ist z. B. die Feuerbeständigkeit des einen sehr hoch, die des andern dagegen so gering, dass er kaum mehr zu den eigentlich feuerfesten gerechnet werden kann, und doch enthält der erstere, feuerbeständige Thon nur 1,94 Proc. Thonerde mehr und nur 0,52 Proc. chemisch gebundene und 1,06 Proc. als Sand vorhandene Kieselsäure und 0,46 Proc. Flussmittel (die Magnesia ausgenommen) weniger als der letztere schmelzbare Thon. Richters glaubt nun, dass bei so geringen Differenzen, die zum Theil kaum die Fehlergrenze übersteigen, es mindestens gewagt erscheine, Schlüsse zu ziehen, wie Bischof gethan habe. Er glaubt, dass, wenn man aus den Resultaten solcher Analysen überhaupt einen Schluss ziehen könne, sich daraus nur folgern lasse, dass der bedeutende Unterschied in der Strengflüssigkeit der beiden erwähnten Thone auf Ursachen zurückgeführt werden müsse, über welche die Analysen, so wie sie vorliegen, keinen Aufschluss geben. Wenn nun das Wesen der Feuerbeständigkeit der Thone nicht in deren Thonerdegehalt besteht und man andernteils auch nicht annehmen kann, dass die Schmelzbarkeit eines Thones wesentlich allein durch die Menge

1) Auszüge daraus bringen Journ. f. prakt. Chemie CIV p. 191; Dingl. Journ. CXCI p. 59; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 339 u. 435; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 443.

der in ihm enthaltenen Flussmittel bedingt werde, so kam es nun darauf an, durch Versuche die hierbei wirkenden wesentlichen Ursachen zu ermitteln. Zu diesem Behufe führte Richters verschiedene Reihen von Versuchen aus, welche zur Lösung der Frage ein sehr wichtiges Material gaben. Zunächst erschien es nothwendig, durch eine Versuchsreihe den Einfluss der sogenannten Flussmittel auf die Schmelzbarkeit eines Gemenges von Thonerde und Kieselsäure bei gleichbleibendem Gehalt an letzterm zu ermitteln. Man nimmt zwar an, dass die Feuerbeständigkeit der Thone am meisten beeinträchtigt werde durch die Alkalien, nach diesen durch Eisen, dann durch Kalk und am wenigsten durch Magnesia, und stützt sich dabei auf die allerdings erwiesene Thatsache, dass von den verschiedenen Silicaten, bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung derselben, die Alkalisilicate am leichtesten schmelzen, dass ihnen die Eisenoxydul-, diesen die Kalk- und letzteren die Magnesiasilicate folgen. Aus der bekannten Schmelzbarkeit der Silicate für sich aber lässt sich nicht folgern, dass sie entsprechend derselben auch die Schmelzbarkeit eines Thones, in welchem sie als accessorische Bestandtheile enthalten sind, beeinträchtigt werden. Denn es können recht wohl zwei Basen, von welchen jede einzelne mit Kieselsäure nur sehr schwer schmilzt, zusammen mit letzterer eine leichtflüssige Verbindung geben. Richters mengte daher zunächst reine Thonerde und reine Kieselsäure (gepulverten Bergkrystall) in dem der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2$ entsprechenden Verhältnisse (1 Th. Thonerde auf 1 Th. Kieselsäure), weil sich dieses den Durchschnittsverhältnissen nähert, in welchen Kieselsäure und Thonerde in den feuerfesten Thonen vorkommen, mischte zu je 1 Grm. dieses Gemisches 0,04 Grm. Magnesia oder Kalk oder Eisenoxyd oder Kali, formte die so erhaltenen Pulver zu dreiseitigen Prismen und setzte sie in einem Tiegel einer zweistündigen intensiven Weissgluth aus. Dabei erschien die reine Mischung glasirt, durchscheinend, im Innern dicht, hatte ihre Form erhalten und war scharfkantig geblieben. Die mit Magnesia in oben erwähntem Verhältniss versetzte Mischung dagegen war vollständig zerflossen, hatte sich theils auf der Tiegelwand dünn ausgebreitet, theils als kleinblasiges Email auf dem Boden des Tiegels angesammelt. Die mit Kalk (reinstem Kalkspath) in gleichem Verhältniss versetzte Mischung war ebenfalls geschmolzen, aber weniger dünnflüssig. Die in analoger Weise mit reinem Eisenoxyd versetzte Mischung war zu einer wachsähnlichen, grossblasigen Masse zerflossen, die als dicke Schicht an der Wand des Tiegels hing und die mit Kali (in der Form von Feldspath, unter Anwendung von so viel weniger Thonerde und Kieselsäure, als mit dem Feldspath hinzugekommen waren) versetzte Mischung war kaum zerflossen, so dass die Prismenform der Probe noch bemerkbar war, die Oberfläche erschien stark

glasirt, das Innere dicht, nicht blasig. — Dieser Versuch wurde mit der einzigen Abweichung wiederholt, dass zu je 1 Grm. der Mischung von Kieselsäure und Thonerde nur 0,02 Grm. Magnesia, Kalk, Eisenoxyd oder Kali zugefügt wurde; es ergab sich abermals, dass das magnesiahaltige Gemenge am dünnflüssigsten geworden, das kalihaltige am wenigsten geschmolzen war. Selbst bei Wiederholung des Versuches mit Beimischung von nur 0,01 Grm. der Zusätze von Magnesia, Kalk, Eisenoxyd oder Kali hatten sich zwar die Prismen der vier Proben ziemlich erhalten, doch war bei dem die Magnesia enthaltenden die Form am meisten verändert. Hiernach wird die bisher angenommene Reihenfolge: Kali, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, von der man annahm, dass sie der Intensität entspreche, mit welcher die vier Flussmittel die Strengflüssigkeit eines Thones beeinträchtigen, geradezu umgekehrt und Richters stellt den Satz auf: „Die Feuerbeständigkeit eines Thones, welcher bezüglich seines Gehaltes an Kieselsäure und Thonerde dem $\frac{2}{3}$ Silicat der letztern entspricht oder nahe steht, wird am meisten beeinträchtigt durch die Magnesia, weniger durch Kalk, noch weniger durch Eisenoxyd und am wenigsten durch Kali.“ Zugleich macht er darauf aufmerksam, dass diese Reihenfolge mit der Verbindung beginnt, die von den vieren das geringste, und mit derjenigen schliesst, welche das höchste Aequivalent besitzt, und vermuthet, dass sich der Begriff Aequivalent auch auf die Verhältnisse ausdehnen lasse, dass also in ihrem Einfluss auf die Schmelzbarkeit eines Thones 20 Gewichtstheile Magnesia gleichwerthig und gleichwirkend seien wie 28 Th. Kalk, $\frac{80}{2} = 40$ Th. Eisenoxyd (das Eisenoxyd verwandelt sich beim Glühversuch in Eisenoxydul) und 47,1 Th. Kali. — Da durch den Gehalt eines der genannten Flussmittel der Thon entschieden leichter schmelzbar wird, so wäre es nicht unmöglich, dass, wenn ein Thon zugleich zwei dieser Flussmittel, z. B. Magnesia und Kalk oder Kalk und Kali, enthält, dadurch seine Strengflüssigkeit noch mehr beeinträchtigt wird und dass sich dies Verhalten noch mehr steigert, wenn ein Thon gemeinschaftlich drei oder selbst alle vier Flussmittel enthält. Richters' Versuche ergaben jedoch, dass bei gleichzeitigem Vorkommen von zwei, drei oder allen vier verschiedenen Flussmitteln in einem Thon der Einfluss jedes einzelnen auf die Schmelzbarkeit nicht, wenigstens nicht nachweisbar, zunimmt, dass aber auch in solchen Gemengen die Magnesia stets die Schmelzbarkeit am meisten befördert.

Dagegen stellte Richters eine grosse Reihe von Versuchen an, bei welchen er einen erwiesenen unschmelzbaren Thon in verschiedenen Verhältnissen theils nur mit einem der vier Flussmittel, theils nur mit Quarzpulver zugleich vermischte, aus dem Gemenge die kleinen Probeprismen formte und dieselben zwei Stunden lang der heftigsten

Weissglühhitze aussetzte, und fand, dass in allen Fällen die Schmelzbarkeit derjenigen Gemenge, welche gleichzeitig ein Flussmittel und Quarz enthielten, bedeutend grösser war als die Schmelzbarkeit derjenigen, die nur Quarz oder nur eins der Flussmittel enthielten, durch deren Vermengung das leichter schmelzbare Gemisch entstanden war. Der Einfluss eines Flussmittels auf die Schmelzbarkeit eines Thones nimmt daher bedeutend zu, wenn man gleichzeitig den Kieselsäuregehalt desselben erhöht. Richters führte nun eine grosse Anzahl von Glühversuchen aus, bei welchen er einen sorgfältig gereinigten Thon von bekannter Zusammensetzung mit so viel Kieselsäure (feinst geriebenem Bergkrystall) in verschiedenen Verhältnissen mischte, dass sich diese Mischungen durch bestimmte chemische Formeln ausdrücken liessen, also das Mischungsverhältniss ein äquivalentes war; ebenso bewirkte er auch die Zusätze der vier Flussmittel nur in den Mischungsgewichten derselben entsprechenden Quantitäten. Er fand hierbei, dass äquivalente Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen einen gleichen Einfluss auf die Schmelzbarkeit der Gemenge von Kieselsäure und Thonerde ausüben, und zugleich ermittelte er, dass die Menge eines Flussmittels, welche nothwendig ist, um die Schmelzbarkeit der Thone von verschiedenem Kieselsäure- und Thonerdegehalt bis zu einem gleichen Grad zu erhöhen, mit dem höhern Kieselsäuregehalt des Thones bedeutend, aber nicht in regelmässigem Verhältniss abnimmt, dass also kieselsäurereichere Thone schon durch einen geringern Gehalt an Flussmitteln in ihrer Strengflüssigkeit beeinträchtigt werden als kieselsäurärmere und thonerdereichere. Damit ist also zugegeben, dass, wie Bischof behauptet, ein thonerdereicherer Thon im Allgemeinen feuerbeständiger sein wird als ein thonerdeärmerer, nur liegt der Grund hiervon nicht, wie Bischof angenommen, einzig und allein in dem Thonerdegehalte, sondern darin, dass der thonerdereichere Thon durch die darin in geringen Mengen vorhandenen Flussmittel weit weniger in seiner Strengflüssigkeit beeinträchtigt wird als der thonerdearme und kieselsäurereiche Thon. Ein Thon aus 1 Th. Thonerde und 0,90 Th. Kieselsäure erlangt durch den Gehalt an Flussmitteln erst dann die Eigenschaft in der Weissgluth zu zerfliessen, wenn er 4—5 Proc. Magnesia oder 6—7 Proc. Kalk oder 8—10 Proc. Eisenoxyd oder 9—12 Proc. Kali enthält, während ein Thon, der auf 1 Th. Thonerde 3,6 Th. Kieselsäure enthält und für sich der zweistündigen Schmiedeeisenschmelzhitze so weit zu widerstehen vermag, dass er schmilzt, ohne zu zerfliessen und seine Form einzubüssen, schon bei gleicher Temperatur zu einem dicken, flach ausgebreiteten Email zusammenschmilzt, wenn er nur 1,05 Proc. Magnesia oder 1,48 Proc. Kalk oder 2,10 Proc. Eisenoxyd oder 2,49 Proc. Kali enthält, und bei einem für sich ebenfalls nicht zerfliessenden Thon, der auf 1 Th. Thonerde

5,4 Thle. Kieselerde enthält, sogar eine Beimischung von 0,51 Proc. Magnesia oder 0,71 Proc. Kalk oder 1,02 Proc. Eisenoxyd oder 1,19 Proc. Kali ausreicht, um ihn in der Weissglühhitze völlig schmelzbar zu machen. Damit ist der Schlüssel zur Erklärung der auffallenden Verschiedenheiten in der Zusammensetzung mancher feuerfester Thone gegeben und es kann nicht mehr überraschen, dass neben den thonerdereichen feuerfesten Thonen, die bei verhältnissmässig bedeutendem Gehalt an Flussmitteln dennoch den höchsten Hitzegraden unserer Feuerungsanlagen zu widerstehen vermögen, auch kieselsäurereiche und daher thonerdearme Thone ebenso feuerfest erscheinen können, sobald ihr Gehalt an Flussmitteln sehr gering ist. Die Schmelzbarkeit eines Thones hängt also nach Richters von den Gewichtsmengen und Verhältnissen ab, in denen einestheils Flussmittel, andernteils Kieselsäure in ihm vorkommen.

Richters¹⁾ beschreibt ferner ein praktisches Verfahren zur Ermittlung des Grades der Feuerbeständigkeit der Thone. Die chemische Zusammensetzung eines Thons gestattet nicht immer sichere Schlüsse auf das Verhalten im Feuer, weshalb es sich empfiehlt, den Grad der Feuerbeständigkeit in Zahlen darstellbar durch direkte Versuche zu ermitteln. Es lassen sich nachstehende 3 Untersuchungsmethoden unterscheiden:

1) Methode von Otto, worüber das Nähere im Jahresberichte pro 1862 p. 363 nachzulesen ist.

2) Methode von Bischof²⁾. Es wird der Grad der Feuerbeständigkeit eines Thones durch die Menge Quarz bestimmt, welche demselben zugesetzt werden muss, damit er bei einer bestimmten Temperatur dasselbe Aussehen und Verhalten zeigt, wie ein anderer ausgezeichnet feuerfester Normalthon, welcher aus einem Gemenge von gleichen Theilen des schottischen Thones von Garnkirk mit Quarz besteht. Die Feuerbeständigkeit des mit diesem zu vergleichenden Thons steht im umgekehrten Verhältniss zu der Menge Quarz, die er bedarf, um dem Normalthone sich gleich zu verhalten. Das Vielfache des Gewichtes des Thones an Quarz giebt die Zahl, durch welche sein Grad der Feuerbeständigkeit ausgedrückt wird. Da der Quarz als starrer, unschmelzbarer Körper das Zerfliessen des Thones verhindern und keine chemische Verbindung damit eingehen soll, so darf die Prüfungstemperatur Weissglühhitze nicht erreichen und ist die passende

1) E. Richters Versuche in dieser Richtung sind ausser in der Inauguraldissertation beschrieben in Berg- und hüttenm. Zeit. 1868 p. 436—438; ferner in Dingl. Journ. CXCI p. 150 u. 229.

2) Jahresbericht 1861 p. 304.

Temperatur eine helle Rothgluth, in welcher Stahl, nicht aber Schmiedeeisen schmilzt.

3) Methode von Richters. Diese sucht ihr Ziel auf ganz entgegengesetztem Wege zu erreichen. Es dient in dem einen Falle, wenn die Strengflüssigkeit eines Thones keine sehr bedeutende ist, die Menge der Kieselsäure, die ihm zugesetzt werden muss, damit er in bestimmten Hitzgraden ein ganz bestimmtes Verhalten zeige, als Maassstab zur Beurtheilung und Schätzung der ihm eigenen Feuerbeständigkeit. Dieser Normalgrad der Feuerbeständigkeit wird als erlangt angesehen, wenn die betreffenden Proben 2 Stunden lang einer intensiven Weissglühhitze (Schmiedeeisenschmelzhitze) ausgesetzt, eine ganz dünne, aber noch deutlich wahrnehmbare Glasirung zeigen. Während bei diesem Verfahren die Bestandtheile sich chemisch in sehr hoher Temperatur vereinigen sollen, findet dies in der niederen Temperatur beim Bischof'schen Verfahren mit dem Quarz nicht statt. Kieselsäure wird schon wenig über Gussstahlschmelzhitze aufgenommen, Thonerde viel leichter, weil sie nur bei leichtflüssigeren Thonen in Anwendung kommt. Man setzt zur Vermeidung von Irrthümern stets eine Probe zur Controle mit ein, deren Verhalten im Feuer man genau kennt, nämlich ein Gemenge von weissem Saaraauer Thon III. (siehe Analysen) mit $\frac{2}{10}$ seines Gewichtes Thonerde. Nur wenn diese Probe ein schwach glasirtes Ansehn zeigt, also die Temperatur die richtige war, zieht man Schlüsse aus dem Verhalten der übrigen Thonproben hinsichtlich ihrer Feuerbeständigkeit. Sinterung oder starke glänzende Flussrinde auf der Normalprobe zeigen resp. eine zu niedrige oder zu hohe Temperatur an.

Man formt aus dem lufttrockenen feingeriebenen Thon ein 2 Centim. starkes dreiseitiges Prisma und bezeichnet es mit 0. Zu anderen Thonproben setzt man $\frac{1}{10}$ bis $\frac{10}{10}$ ihres Gewichtes Thonerde. zu wieder anderen dieselben Mengen Quarz, mengt innig und formt die Masse zu gleich grossen Prismen. Diese werden mit den Nummern 1—10, entsprechend dem Thonerde- und Quarzzusatz versehen und in 54 Millim. weite und eben so tiefe Tiegel mit 6 Millim. starken Wandungen aus bestem schlesischen Thon gethan. Man stellt dieselben auf zwei auf die breite Seite gelegte Chamottestücke in einen 6,2 Dec. hohen und 4,3 Dec. weiten Windofen mit 32,5 Meter hohem und 1,9 Meter weitem Schornstein. In einem solchen Ofen schmelzen bei Anwendung von 50 Kilogr. Koks 100 Grm. Schmiedeeisenblech innerhalb 2 Stunden zu einem kompakten Regulus. Die Thonerde erfolgt aus Kryolith und die Kieselsäure aus Bergkrystall. Die daraus geformten 2 Centim. langen, 4 Millim. starken und 4 Grm. schweren Prismen werden im bedeckten Tiegel 2 Stunden der erwähnten Schmelzhitze des Schmiedeeisens ausgesetzt. Nachdem der Ofen erkaltet.

nimmt man die Tiegel heraus, zerschlägt sie und besieht die Prismen.

Um den Grad ihrer Feuerbeständigkeit durch eine Zahl auszudrücken, wählt man zu letzterer die Zehnthelle vom Gewichte des Thones an zugesetztem Quarz oder Thonerde, welche er bedurfte, um der Controlprobe ähnlich zu sein. Durch ein beigefügtes + Zeichen deutet man den Zusatz von Kieselsäure, durch — von Thonerde an. + bezeichnet, dass der Thon für sich ohne jeglichen Zusatz mit der Normalprobe übereinstimmt.

Der beste untersuchte Thon bedurfte nur $\frac{2}{10}$ Quarz, um der Controlprobe zu entsprechen, weshalb seine Feuerbeständigkeit = + 2.

Zur *chemischen Analyse* diene nachstehendes Verfahren: Aufschliessen von 3—4 Grm. des bei 120° C. getrockneten Thones mit Flusssäure, Theilung der auf bekannte Weise aus den Fluormetallen erhaltenen salzsauren Lösung der schwefelsauren Salze in drei gleiche Theile, Bestimmung von Thonerde, Kalk und Magnesia in dem einen Theil (mit Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron), im zweiten Reduktion des Eisenoxydes durch Zink, Titiren mit Chamäleon und Abziehen der berechneten Menge Eisenoxyd von dem Gewichte des mit Ammoniak erhaltenen Thonerde- und Eisenoxyd-Niederschlags in der ersten Portion; im 3. Theil Bestimmung der Alkalien durch Ausfällen von Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia mit Aetzbaryt, Eindampfen des Filtrats mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren des Niederschlages, Eindampfen der Flüssigkeit, schwaches Glühen zur Entfernung des Salmiaks, Aufnehmen mit Wasser, Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur Entfernung der letzten Spuren von alkalischen Erden, Filtriren, Eindampfen, schwaches Glühen des Rückstandes, Trennung des Chlorkaliums vom Chlor-natrium mittelst Platinchlorid.

Den dem Thone mechanisch beigemengten Sand ermittelt man auf die Weise, dass man 1 Grm. davon 12 Stunden lang bei 250 bis 300° C. mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt, Wasser hinzufügt, abgeschiedene Kieselsäure nebst Sand abfiltrirt, auswäscht und erstere durch siedende, ein wenig Aetznatron enthaltende Sodalösung auszieht, was vollständig geschehen ist, wenn das Filtrat mit Salmiak keine Trübung von Kieselsäure mehr giebt. Der zurückbleibende Sand wird auf dem Filter ausgewaschen, gegläht und gewogen. Der Gesamtgehalt an Kieselsäure, sowol der chemisch gebundenen, als auch der als Sand vorhandenen, wird durch Aufschliessen von 1 Grm. Thon mit kohlensaurem Natron-Kali in gewöhnlicher Weise gefunden.

Die in der nachstehenden Analysentabelle aufgestellten Formeln für die Zusammensetzung der Thone drücken das relative

Verhältniss der in denselben enthaltenen Thonerde, Kieselsäure und der flussbildenden Bestandtheile (M O) aus, wobei das Eisen als Oxydul angenommen worden.

Das *Bindungsvermögen der Thone für Sand* ist nach der Bischofschen Methode¹⁾ ermittelt, welche gute und übereinstimmende Resultate liefert, wenn man den Quarz immer gleich feingepulvert anwendet, ihn z. B. durch ein Haarsieb schlägt, welches auf den Quadrat-Centim. 500 Maschen hat.

Da der Verf. in seiner Abhandlung durch eine Reihe von Versuchen die Menge der Flussmittel kennen gelehrt hat, bei welcher Thone von verschiedenem Kieselsäuregehalt in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens zu zerfliessen anfangen, so ist man im Stande, aus der bekannten Zusammensetzung eines Thons auf dessen Feuerbeständigkeit einen Schluss zu machen. Ist nämlich der Gehalt an Flussmitteln in dem fraglichen Thone geringer, als die bei den Versuchen angewandte Menge, welche die verschieden zusammengesetzten Thone in der Weissglühhitze zum Zerfliessen brachte, so wird der Probethon in den gewöhnlich angewandten Hitzen feuerbeständig sein. Wird die Menge der angewandten Flussmittel erreicht, so vermag der Thon eine intensive Weissgluth, die Schmelzhitze des Schmiedeeisens, nicht zu ertragen, wol aber noch eine helle Rothgluth, dagegen aber auch diese nicht mehr, wenn das Maximum an Flussmitteln überschritten wird. Solcher Thon ist entweder als feuerfestes Material gar nicht mehr, oder doch nur für gewöhnliche Feuerungsanlagen zu brauchen.

Die nachfolgende Tabelle ergiebt die Zusammensetzung verschiedener Thone, procentisch und in Formeln ausgedrückt, ihr Bindungsvermögen und den Grad der Feuerbeständigkeit nach der gewählten Bezeichnung.

1) Jahresbericht 1864 p. 319.

Bezeichnung des Thones.	1. Thon von Saarau. Nr. I.	2. Thon von Saarau. Nr. II.	3. Thon von Saarau. Nr. III.	4. Thon von Valendar bei Coblenz.	5. Thon von Mirow. (Polen.)	6. Thon von Grojece. (Polen.)	7. Thon von Foremba. (Polen.)	8. Thon von Bielscho- witz. (Oberschles.)
Thonerde	35,70	32,66	17,31	33,47	27,62	25,51	20,82	20,40
Eisenoxyd	1,01	3,23	0,56	4,60	1,87	2,13	1,94	2,98
Magnesia	—	—	—	0,67	0,73	1,15	0,64	0,61
Kalk	Spur	0,50	—	0,93	0,56	0,43	0,51	0,34
Kali	1,11	1,56	0,46	1,18	2,25	2,29	2,20	1,20
Natron	—	—	—	—	—	—	—	0,59
Glühverlust	19,49	11,64	5,70	11,81	6,27	6,87	6,17	6,06
Kieselsäure chem. gebunden	38,29	36,21	19,99	38,21	31,21	35,34	29,17	32,14
Sand	4,40	14,20	55,89	9,43	29,39	25,46	37,15	35,68
	100,00	100,00	99,91	100,30	99,90	99,18	98,90	100,00
Formel für die Zu- sammensetzung des Thones	14,30 (Al ₂ O ₃) 1,32 SiO ₂) + MO.	4,85 (Al ₂ O ₃) 1,71 SiO ₂) + MO.	14,21 (Al ₂ O ₃) 4,85 SiO ₂) + MO.	3,16 (Al ₂ O ₃) 1,57 SiO ₂) + MO.	3,57 (Al ₂ O ₃) 2,43 SiO ₂) + MO.	2,85 (Al ₂ O ₃) 2,64 SiO ₂) + MO.	2,80 (Al ₂ O ₃) 3,54 SiO ₂) + MO.	2,46 (Al ₂ O ₃) 3,63 SiO ₂) + MO.
Bindungsvermögen .	= 1½	9	2—2½	10	—	4	3—4	3—4
Grad der Feuerbestän- digkeit	+ 2	± bis — 1	— 2	— 1	— 3	— 3 bis — 4	— 4	— 4

Bezeichnung des Thones.	9. Thon von Oefelze. (Pöten.)	10. Thon von Tillendorf. (Bunzlau.)	11. Thon von Compach- cütz. Nr. I. (Oberches.)	12. Thon von Compach- cütz. Nr. II. (Oberches.)	13. Thon von Brieg. Nr. I.	14. Thon von Brieg. Nr. II.	15. Schlieff von Metkau. (Schlesien.)
Thonerde	21,60	20,97	15,83	17,05	16,96	16,48	7,33
Eisenoxyd	5,69	1,35	1,86	3,60	3,70	2,58	1,80
Magnesia	0,74	0,15	0,41	1,08	1,22	0,98	—
Kalk	0,34	—	—	0,79	0,98	0,74	0,07
Kali	2,25	0,32	—	1,00	1,89	1,43	1,14
Natron	—	0,52	0,90	1,28	0,50	0,40	Spur
Glühverlust	6,39	6,08	6,25	6,08	5,30	4,91	2,81
Kieseläure chem. gebunden	32,68	27,31	23,05	23,65	21,14	22,32	10,84
Sand	30,51	42,20	50,61	45,10	48,31	50,16	76,01
Formel für die Zu- sammensetzung des Thones	100,20	98,90	98,91	99,63	100,00	100,00	100,00
	$1,76 (Al_2O_3,$ $3,23 SiO_2)$ + MO.	$6,32 (Al_2O_3,$ $3,67 SiO_2)$ + MO.	$3,22 (Al_2O_3,$ $5,14 SiO_2)$ + MO.	$1,42 (Al_2O_3,$ $4,46 SiO_2)$ + MO.	$1,35 (Al_2O_3,$ $4,53 SiO_2)$ + MO.	$1,72 (Al_2O_3,$ $4,87 SiO_2)$ + MO.	$1,99 (Al_2O_3,$ $13,12 SiO_2)$ + MO.
Bindungsvermögen .	3—4	3—4	3—4	8	4—5	4—5	2
Grad der Feuerbestän- digkeit	— 5 bis — 6	— 3	— 4 — 5	— 6	6 —	— 5	— 7

1. Saaraauer Thon I. Der Thon zerfliesst nicht in der Schmiedeeisenschmelzhitze (S. S.) noch auf Zusatz von 15 Proc. SiO_2 . Zusammensetzung dieses Gemenges 14,8 (Al_2O_3 , 6 SiO_2) + MO. Dient zur Herstellung der vorzüglichsten feuerfesten Produkte. 2. Saaraauer Thon II. Zerfliesst nicht in der S. S. (Schmiedeeisenschmelzhitze), wol aber nach Zusatz von 36 Proc. SiO_2 . Zusammensetzung des letzteren Gemenges: 4,85 (Al_2O_3 , 3 SiO_2) + MO. Verwendung zur Anfertigung von Hohofensteinen, Koksöfen, Gasretorten etc. 3. Saaraauer Thon III. Glasirt sich in der S. S., nicht in der G. S. (Gussstahl-Schmelzhitze). Zerfliesst in der S. S. nach Zusatz der in ihm bereits enthaltenen Menge flussbildender Bestandtheile vollständig. Verwendung zum Bau von Puddel- und Schweissöfen. 4. Thon von Valendar. Glasirt sich in der S. S., nicht in der G. S., zerfliesst nach Zusatz von 13 Proc. SiO_2 in der S. S. Zusammensetzung letzteren Gemenges = 3,16 (Al_2O_3 , 2 SiO_2) + MO. 5. Thon von Mirow. Glasirt sich in der G. S., zerfliesst in der S. S. Anwendung zur Darstellung von Zinkmuffeln. 6. Thon von Grojece. Verhält sich dem vorigen ziemlich ähnlich, etwas weniger feuerbeständig. Dieselbe Anwendung wie der vorige. 7. Thon von Poremba. Beginnt, der G. S. ausgesetzt, sich aufzublähen, zerfliesst in der S. S. Wird hauptsächlich zur Darstellung von Zinkmuffeln angewandt. 8. Thon von Bielschowitz. Verhält sich dem vorigen in der Hitze ziemlich ähnlich. Soll zur Herstellung von Puddel- und Schweisssofenziegeln Anwendung finden. 9. Thon von Czielze. Sintert in der Rothgluth unter gleichzeitiger Glasirung stark zusammen; zerfliesst in der G. S. zu einem undurchsichtigen Email, in der S. S. zu einem Glase. Soll zur Darstellung von Zinkmuffeln Anwendung finden. 10. Thon von Tillendorf. Glasirt sich in der G. S., beginnt in der S. S. zu zerfliessen. Findet als feuerfestes Material keine Anwendung. 11. Thon von Comprachezütz I. Glasirt sich in der G. S. und wird porös, zerfliesst in der S. S. Findet als feuerfestes Material keine Verwendung. 12. Thon von Comprachezütz II. Zerfliesst in der G. S. zu einem glasartigen Email, in der S. S. zu einem durchsichtigen Glase. Als feuerfestes Material wol kaum noch anwendbar. 13. Thon von Brieg I. Verhält sich dem von Comprachezütz II. ganz ähnlich. Ohne Anwendung. 14. Thon von Brieg II. Um ein Geringes feuerbeständiger, als die beiden vorhergehenden; zerfliesst in der G. S. zu einem matten Email, in der S. S. zu einem durchscheinenden Glase. 15. Schlieff von Mettkau. Der angegebene Grad der Feuerbeständigkeit — 7 bezieht sich auf den fein zerriebenen Schlieff. Unzerrieben ist seine Feuerbeständigkeit eine bedeutendere. Die Beimengung des grössten Theils der freien

Kieselsäure in Form grober Quarzkörner macht den Thon in unzerriebenen Zustande feuerbeständiger.

In einer Schilderung der feuerfesten Produkte auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 giebt Chandelon¹⁾ in der Einleitung eine Darlegung unserer Kenntnisse über die Natur der feuerfesten Thone.

Graeger²⁾ analysirte einige Thone von Lenggenau (im Canton Solothurn in der Schweiz), die sich durch einen hohen Grad von *Feuerfestigkeit* auszeichnen. Die Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

Thon Nr. 1 in 100 Theilen.	Geschlämmt.	Mit dem Sande.
Kieselsäure, an Thonerde gebunden	23,280	16,73
" freie	0,720	0,50
Thonerde	26,643	18,79
Eisenoxydul	0,107	0,07
Kalk mit Spuren von Bittererde	0,171	0,12
Natron und Kali	2,015	1,52
Wasser	2,500	1,76
unzerlegter Rückstand	46,500	32,82
Sand		29,41
	<hr/> 101,221	<hr/> 101,42

Thon Nr. 2 in 100 Theilen.	Geschlämmt.	Nicht geschlämmt.
Kieselsäure, an Thonerde gebunden	19,060	11,40
" freie	0,840	0,50
Thonerde	19,000	12,56
Eisenoxydul	0,182	0,11
Kalk mit Spuren von Bittererde	0,227	0,13
Kali und Natron	2,700	1,23
Wasser	1,000	0,60
unzerlegter Rückstand	56,600	33,89
Sand		40,21
	<hr/> 98,979	<hr/> 100,63

C. Bischof³⁾ erstattet einen Bericht über die feuerfesten Thone auf der Pariser Ausstellung. Nimmt man die älteren bekannten und zum Theil hochgeschätzten Fundstätten aus, so begegnet man Hervorragendem in feuerfester Hinsicht nicht oder verhältnissmässig wenig. Die Thone waren auf der Ausstellung keineswegs zahlreich, geschweige ein vollständiges Bild von einem jeden Lande gebend, vertreten.

Als Glasur für Thonwaaren empfiehlt Gust. Holzschuher⁴⁾ (in Schwelm) in den Ind.-Blättern 1868 S. 28 folgende,

1) Rapports du Jury international; Paris 1868 Tome VIII p. 438—446.

2) Graeger, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 420.

3) C. Bischof, Dingl. Journ. CLXXXVI p. 454.

4) Gust. Holzschuher, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 78.

bei denen allein Basalt als eigenthümlicher Bestandtheil verwendet ist.

a. Leichtflüssige Glasur für Salbenbüchsen. 1. 150 Grm. Basaltpulver, 90 Grm. Potasche, 12 Grm. Salpeter; 2. 120 Grm. Basalt, 60 Grm. calcinirter Borax, 90 Grm. Salpeter; 3. 150 Grm. Basalt, 30 Grm. Potasche, 22 Grm. Borsäure. Diese Substanzen werden erst gefrittet und dann gepulvert und geschlämmt. Zur Färbung werden auf 10 Grm. 2—3 Grm. Metalloxyde verwendet. b. Schwerflüssige Glasur für Steingut und feuerfesten Thon. 1. 150 Grm. Basaltpulver, 30 Grm. Potasche, 15 Grm. Salpeter; zu Drainröhren; auf 10 Grm. 3 Grm. Zinnoxid. — 2. 150 Grm. Basaltpulver, 60 Grm. Soda; zu Abdampfschalen und Extraktbüchsen. 3. 150 Grm. Basalt, 30 Grm. Kali, 45 Grm. Soda; zu Dachziegeln. 4. 150 Grm. Basaltpulver, 30 Grm. Kali; zu Abdampfschalen und Retorten. 5. 150 Grm. Basalt, 60 Grm. Borax; zu Extraktgefässen, Tintenkrügen etc. Diese Vorschriften sind in grösserm Maassstab angewendet worden und geben vortrefflich harte Glasuren ohne Haarrisie.

Eine bleifreie Glasur für Thonwaaren stellt J. Richard ¹⁾ (Besitzer einer Thonwaarenfabrik in St. Christophe bei Mailand) seit dem Jahre 1855 durch Fritten eines Gemenges von

100	Thln. Soda
80	„ Borsäure
12 ¹ / ₂	„ Kaolin
25	„ kohlensaurem Kalk
25	„ schwefelsaurem Kalk
75	„ Feldspath
28	„ Quarz
15	„ Flussspath

dar, dem soviel Braunstein zugesetzt wird, als nöthig ist, um die gewünschte Färbung zu erhalten. Die gefrittete Masse wird fein zerrieben und dann werden ihr auf je 460 Thle. 110 Thle. Kaolin und 52 Thle. Feldspath zugesetzt. Die Glasur ist, wie auch Salvétat auf Grund eigener Versuche bestätigte, genügend hart, springt nicht ab und ist vollkommen unschädlich.

Emil Teirich ²⁾ (in Wien) hat eine mit Meisterhand geschriebene Arbeit über Maschinenziegelei veröffentlicht, die wir im Auszuge wiedergeben. Mit der Anwendung der Maschine tritt die Herstellung der Backsteine in das Gebiet der Fabrikation. Der Umstand aber, dass gewisse Nachtheile mit dem Maschinenbetriebe in

1) J. Richard, Monit. scientif. 1868 p. 184; Polyt. Centralbl. 1869 p. 78; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 8.

2) Emil Teirich, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 378; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 374; Polyt. Centralbl. 1868 p. 873; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 53 u. 65.

einem unveränderlichen Zusammenhang zu stehen scheinen, hat die Einführung desselben bisher verzögert. Namentlich ist es das Mehrgewicht von 15—20 Proc. des Maschinen- über den Handschlagziegel, das demselben in den Augen der Praktiker, und meist nicht ohne Grund, vielfach geschadet hat. Die Schwere des erzeugten Steines hängt zusammen mit seiner Dichte und diese mit dem Feuchtigkeitsgehalte des Thones, der von der Maschine verarbeitet wird. Im Allgemeinen ist freilich für jede Construction der Ziegelmaschine und eine bestimmte Thonsorte ein einziger Feuchtigkeitsgrad derselben als der vortheilhafte für den Betrieb anzusehen, der dann nicht nur den schönsten und besten Ziegel, sondern auch die grösste Menge davon unter dem kleinsten Kraftaufwande liefert. Es kann, namentlich bei Anwendung solcher Maschinen, die nassen Thon verarbeiten, nicht genug darauf hingewiesen werden, dass das Gelingen, die Rentabilität der Arbeit zum grössten Theil von dem Wassergehalte des verwendeten Materials abhängt, der deshalb auch möglichst genau experimentell für die jeweiligen Verhältnisse zu bestimmen ist, da allgemeine Regeln hierüber nicht aufzustellen sind. Der durchschnittliche Feuchtigkeitsgehalt nasser Maschinenziegel ist ca. 30 Proc.; aber schon wenige Procent über oder unter dieser Grenze bedingen einen veränderten Gang und namentlich Kraftverbrauch der Ziegelmaschine. Das Bestreben, dem Mehrgewichte der Maschinenziegel abzuheffen, nimmt bei Einführung des Maschinenbetriebes derzeit den ersten Rang ein und man schlägt hierzu zwei verschiedene Wege ein. Auf dem einen sucht man durch Beimengung von fremden Körpern¹⁾ den Thon vor der Formgebung gleichsam zu verdünnen und entfernt dieselben später wieder durch den Brand. Es bleiben an ihrer Stelle Hohlräume zurück und der Ziegel wird leichter. Eine solche Beimengung, die in der Praxis Eingang fand, ist vor Allem das Wasser selbst und Cazenave's Ziegelmaschine verarbeitet den Thon denn auch wirklich in einem solchen Zustand, dass die erzielten Steine den durch Hand erzeugten im Gewicht fast gleichkommen. Dieses Verfahren hat aber seine Nachtheile. Vor Allem kann man, wie schon vorhin gesagt, nur innerhalb ganz enger Grenzen mit dem Wasserzusatz variiren, dann aber auch macht er den Ziegel im Verlauf der weiteren damit vorzunehmenden Manipulationen schwer behandelbar und beeinträchtigt seine Form. — Als weitere Beimengungen, die namentlich in neuester Zeit viel wieder in Verwendung kommen, sind Lohabfälle, Sägespäne, Kohlenklein, Koksstaub etc. zu nennen und man ist allerdings damit im Stand, Vollsteine herzustellen, die den von Italien ausgestellten „briques flottantes“ oder jenen von der alten

1) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 271.

Kuppel der Aja Sofia in Constantinopel an Gewicht fast gleichkommen. Obwol die genannten Mittel fast kostenlos an sich sind, da ihre Heizkraft ja nicht verloren geht, so sind sie doch nur unter ganz bestimmten und beschränkten Verhältnissen anzuwenden. Die Schwierigkeit der Beschaffung der nöthigen Beimengungen, namentlich aber die Nothwendigkeit, sie in einen ziemlich hohen Grad von Feinheit zu versetzen, um die Thätigkeit der Abschneideapparate an den Ziegelmaschinen nicht zu stören, tritt hier um so mehr hindernd in den Weg, als man es hierbei meist mit sehr bedeutenden Quantitäten, oft von 25—50 Proc. des Thonvolums zu thun hat. Dies aber ist nicht alles. Der Ziegel wird damit wol leichter, aber in fast allen anderen seinen Eigenschaften schlechter. Vor Allem entspricht das Ansehen solcher Steine nicht den Anforderungen, die man wenigstens in Wien an einen guten Ziegel stellt. Es ist begreiflich, dass bei der innigen Vermengung der beigesetzten Substanzen alle jene Theile derselben, die auf der Ziegeloberfläche sich befinden, nach dem Brennen dort eine Vertiefung zurücklassen, die mit den Aschenresten der gebrauchten Beimengung zum Theil gefüllt ist. Die Oberfläche der Backsteine wird rauh und oft durch den Schnitt am Schneideapparat an den Kanten beschädigt. Dabei klingen solche Steine wenig und binden trotz der Rauheit ihrer Flächen schlecht, da sie das Wasser des Mörtels allzu rasch in sich saugen. Der wesentlichste Nachtheil aber des in Rede stehenden Verfahrens ist die Einbusse des Ziegels an Festigkeit, die unter Umständen sehr bedeutend ist und die in allen Fällen zwischen 15 und 45 Proc. liegend als nachgewiesen werden kann. Die innere Struktur des Steines ist völlig gestört, der Zusammenhang aufgehoben. Endlich zeigen sich hierbei noch Uebelstände, die dem fertigen Ziegel allerdings nicht ohne Weiteres anzusehen sind, welche jedoch bei seiner Verwendung nach einiger Zeit äusserst fühlbar zu Tag treten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass besonders in den Fundamentsmauern und den Gebäudesockeln oder jenen Mauern, die von Feuchtigkeit zu leiden haben, eine constante Auswitterung von Aschensalzen, also Salpeterbildung und Mauerfrass, die Folge jener Beimengungen ist, welche nach der Verbrennung Asche zurücklassen. Die eindringende Feuchtigkeit löst die Salze auf, durch Capillarwirkung tritt deren Lösung an die Oberfläche des Ziegels und die Mauer, dort krystallisiren die gelösten Verbindungen, wittern aus, blättern den Stein ab und bewirken das Abfallen des Mörtels. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Herstellung poröser Mauersteine auf die angegebene Art nur in seltenen Fällen anzurathen ist. Nur wo es sich darum handelt, ganz besonders leichte Steine herzustellen, die stets in der Trockenheit bleiben und auf relative Festigkeit nicht in Anspruch genommen werden, nur dort ist dieses

Verfahren am Platz. Die sehr schönen und leichten Steine für die Einwölbung des Zuschauerraumes im neuen Opernhaus in Wien, die Drasche in Inzersdorf¹⁾ herstellte, sind daher dort ganz passend verwendet.

Das zweite Mittel, das Gewicht der Maschinenziegel herabzuziehen, besteht in dem Herausnehmen von Material aus dem Steine durch Herstellung von Hohlziegeln. Im Allgemeinen hat sich die Verwendung von Hohlziegeln in jeder Hinsicht als sehr empfehlenswerth herausgestellt. Vor Allem leidet nicht nur die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Steines durch die Lochung nicht, sondern sie bleibt der des Vollsteines gleich, — ja wie die Versuche von Prof. Rebhau zeigen, erhöht sich dieselbe dadurch bis zu einem gewissen Grad, was wohl darin seine Erklärung finden mag, dass durch die feinere Vertheilung und stärkere Compression beim Durchgang des Thones durch das Mundstück der Presse eine gleichförmigere Verdichtung und Mengung desselben erzielt wird und endlich auch das Trocknen und Ausbrennen ohne vieles Schwinden besser und rascher vor sich geht. — Viele und kleine Lochungen sind wenigen grösseren im Allgemeinen vorzuziehen und deshalb erzeugt man Steine mit 24, 36, ja 48 Hohlungen. Der Fehler, dieselben durch die grösste Fläche der Ziegel durchgehen zu lassen, zieht ungewöhnlich grossen Mörtelverbrauch nach sich, findet sich aber an Ziegeln der schweizerischen und englischen Fabrikanten, sowie an den Maschinensteinen aus Melbourne in Australien, die in Paris ausgestellt waren.

Es sind dies Thatsachen, die übrigens zu bekannt sind, um hier eingehender darüber zu sprechen; dagegen verdient eine Art von Hohlziegeln alle Aufmerksamkeit, die auf der Pariser Ausstellung wol zum ersten Mal von Gregg aus Philadelphia mit seiner Trockenpresse hergestellt wurde. Es sind dies Hohlziegel mit nicht durchgehenden Löchern. Man weicht damit dem Uebelstande aus, als Kämpfer und Binder bei Rohbauten nicht dieselbe Ziegelform verwenden zu können. Solche Steine haben 5 vollkommene, schöne Flächen und die Hohlungen stehen so, dass kein Mörtelmehraufwand stattfinden kann. Kurz, es dürfte die Herstellung derselben als ein wahrer Fortschritt in der Ziegelfabrikation zu bezeichnen sein. — In Frankreich, England, Belgien, der Schweiz und zum Theil auch in Deutschland sind die Vortheile der gelochten Maschinensteine allgemein anerkannt und dieselben in die Praxis eingeführt; in Oesterreich kämpfen sie noch häufig mit manchem alten Vorurtheil. Bei gleichem, ja oft noch geringerem Gewicht als volle Handschlagziegel, geben sie trockene

1) Vergl. E. Teirich's Beschreibung der Drasche'schen Dampfziegelei, Jahresbericht 1864 p. 341.

Mauern, die gut Wärme halten und gewähren damit dem Consumenten ebenso Vortheile beim Verbrauch, wie dem Erzeuger bei der Fabrikation. Der volle Maschinenziegel dürfte deshalb bald ganz aus der Verwendung kommen, wenigstens dann, wenn er dem Handschlagziegel an Gewicht nicht gleichkommt.

Wäre somit die Art der zu erzeugenden Ziegel mittelst der Maschine festgestellt, so bleibt noch die Frage zu erörtern, auf welche Weise dies zu geschehen, welches Construktionsprincip derselben sich bisher bewährt habe. Es führt die Beantwortung derselben direct auf einen noch immer streitigen Punkt in dieser Industrie, und versetzt uns inmitten des Kampfes zwischen den sogen. Nass- und Trockenpressen, der seit der diesjährigen Pariser Ausstellung mit erneuerter Heftigkeit fortgeführt zu werden beginnt. Es war schon vor geraumer Zeit die Idee eines Engländers, Backsteine aus trockenem Thon ¹⁾ zu pressen. Im Wesentlichen verfolgte man hierbei 2 Wege. Entweder wurde der Thon vorerst völlig staubtrocken gemacht, gequetscht und unter hohem Druck comprimirt, — eine Methode, die derzeit aber gänzlich wieder verlassen ist, — oder man formte direct den erdfeuchten Thon sofort nach dessen Gewinnung. Je leichter ein Thon sintert, je reicher er an Eisenoxyd und Alkalien ist, desto geringer ist der nöthige Druck, um ihn zu einem Ziegel zu formen, der nach dem Brennen taugt. Es muss zugegeben werden, dass im grossen Ganzen auf dem Continent sich die Trockenpresse noch immer nicht Bahn gebrochen hat. Vorurtheil einerseits und wirklicher Mangel an Erfahrungen sind die Haupthindernisse hierbei; und wahrlich, wir sind hierin noch weit genug zurück. Nicht einmal so weit reichen hierin unsere Kenntnisse, um zu entscheiden, ob der oft wiederholte Satz, die Trockenpresse eigne sich lediglich für sandige, wenig bindende Thone, nicht falsch ist, wie es einige Versuche, namentlich in Amerika zeigten, woselbst alle Arten von Materialien erfolgreich verarbeitet werden. Ebensowenig liegen genügende Untersuchungen über die Festigkeit der gebrannten Trockensteine vor, obwol sich hierüber allem Anschein nach nur ein günstiges Urtheil fällen lässt. Verf. selbst sah Ziegel, die aus sehr mittelmässigem Lehm der Umgebung von Paris gepresst, durch das Brennen so fest wie jeder gute Stein geworden sind, sich ebenso schön hauen liess wie die von der Hand geformten, kurz alle Eigenschaften des besten Erzeugnisses hatten. Während die besten Ziegel von Inzersdorf eine Widerstandsfähigkeit von 3055 Pfd. Bruchgewicht zeigen und im Durchschnitt eine solche von 11—1200 Pfd. constatirt wurde, fand Verf. durch einen vor Kurzem angestellten Versuch mit den oben erwähnten

1) Jahresbericht 1855 p. 169, 170; 1857 p. 212; 1860 p. 315.

Steinen, deren Festigkeit nur wenig geringer, was um so schlagender das vorhin Gesagte bestätigt, als die Ziegel von Inzersdorf bekanntlich die vorzüglichsten sind und durch ihre Qualität die französische Jury in ungetheiltes Erstaunen setzten. Die gefundene Widerstandsfähigkeit der trocken gepressten Steine fand sich zu 1020 Pfd. Bruchgewicht, ein Resultat, das sie jener ausgezeichneten Waare, mit der Drasche Wien versorgt, wenigstens nahe kommen lässt. Auch die in Rede stehenden Steine hatten jene feinen Haarrisse, die man ziemlich allgemein als unausweichlich bei Herstellung der Ziegel auf trockenem Wege ansieht, ohne die Sache, wie Verf. glaubt, eigentlich theoretisch begründen zu können. Die Erfahrung zeigt übrigens, wie wir sehen, dass dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Festigkeit nicht stattzufinden scheint.

Fasst man endlich die Vortheile der Trockenarbeit ins Auge, so liegen diese im Wesentlichen in der leicht ermöglichten Massenproduktion neben Verminderung des nöthigen Anlagecapitals für Maschinen und Trockenschuppen und in der Ersparniss an Brennmaterial. Die Trockenpressen arbeiten rascher als die meist üblichen Knetmaschinen, die grünen Steine lassen sich sogleich sehr hoch über einander stellen, jedenfalls so hoch, als ein geübter Arbeiter dies leicht thun kann, was bei den aus nassem Thon gefertigten Ziegeln, wenigstens bei rationellem Betrieb, meist unmöglich ist. Die Trocknung erfolgt nun rasch, ohne dass man durch die Empfindlichkeit der feuchten Waare gegen Luftzug und Sonnenwärme belästigt wäre. Ob bei einem gut geleiteten Ringofenbetrieb das Trocknen der Ziegel im Freien nicht dadurch ganz zu umgehen wäre, dass man direct in den Ofen „scheibt“, muss dem Versuche überlassen bleiben, der zu entscheiden hat, ob der geringe Mehraufwand an Brennmaterial nicht die Ersparnisse am Taglohn und Zeit überschreitet. — Was die Form der so gewonnenen Backsteine angeht, so ist diese allen billigen Anforderungen entsprechend. Während bei nass gepressten Steinen die Seitenflächen oft durch Schwinden concav werden, ist solches bei trocken gepressten nie zu befürchten. Stets haben solche ganz ebene Begrenzungsflächen. Das Gewicht endlich ist dem der nass gepressten Ziegel gleich, ja sogar nach der Thonart selbst um einiges geringer. Dort, wo homogene Thone vorliegen, ist demnach Trockenarbeit einzuführen. Ist der Thon aber von höchst ungleichmässiger Masse, dann empfiehlt sich eine innige Mengung, die am besten im Malaxator der Nasspresse erreicht wird. — Noch endlich bleibt der Kraftbedarf der beiden Constructionen zu erörtern. Es ist allerdings richtig, dass genaue Angaben hierüber derzeit noch nicht vorliegen, die folgenden Daten aber dürften der Wahrheit so nahe kommen, dass Verf. um so weniger ansteht, sie zusammenzustellen, als sie ja nur ein beiläufiges

Bild zu geben bestimmt sind. Es erzeugt mit einem Arbeitsaufwand von 15—16 Pferdestärken die Maschine des Amerikaners Gregg in 10 Stunden nicht weniger als 85,000 Ziegel, die Hertel's, welche nassen Thon verarbeitet, mit 10 Pferden (des Constructeurs eigne Angabe) nur 12,000 in der gleichen Zeit; ihr Kraftbedarf ist demnach, wie eine einfache Rechnung zeigt, ca. 50 Proc. grösser. Gewöhnlich sind die Anhänger der nassen Pressen der entgegengesetzten Ansicht gewesen, und doch arbeitet die Ziegelpresse von Durand noch vortheilhafter. Nach des Erfinders Angabe liefert die Maschine 18,000 Steine in 10 Stunden mit $2\frac{1}{2}$ Pferdekraften. Doch dies mag zu hoch gegriffen sein und ich nehme 10,000 Steine als Leistung und 3 Pferdekraften als Betriebskraft an. Rechnet man mit diesen Daten, so zeigt sich der Kraftbedarf dieser Maschine nur zu $\frac{1}{3}$ der von Hertel, wobei allerdings keine Vorbereitung des Thones erfolgt, welche übrigens bei vorausgesetzter Homogenität des Rohmaterials auch wirklich fortfallen kann.

E. Teirich erwähnt ferner drei Ziegelmaschinen, welche auf der Pariser Ausstellung mit Recht die Aufmerksamkeit der Sachverständigen auf sich zogen. Cazenave's Maschine ist im Princip nicht neu. Schon Ainsli stellte seiner Zeit eine ähnliche aus, engl. und amerikan. Constructeure folgten und zu London 1862 war Cazenave & Jardin's Maschine zum ersten Mal prämiirt worden. Der Gedanke, der ihr zu Grunde liegt, ist originell genug und der passendste Name hierfür ist wirklich der einer Ziegelwalze. Ein verticaler Thonschneider bereitet den Thon vor, der direct am untern Ende auf einen geneigten Walzentisch austritt und damit nach einem System von zwei übereinanderstehenden, mit Leder bespannten Tambours geleitet wird. Durch Stellung des obern in seinen Lagern verschiebbaren Tambours kann die schliessliche Ziegeldicke regulirt werden. Zwei Drähte theilen den austretenden Thonstrang in Streifen von je einer Ziegelbreite, welche durch Einsatzstücke zwischen den Tambours seitlich begrenzt und damit auf die gewünschte Dimension gebracht werden können. Die nun getrennten zwei Streifen gelangen auf einem mittelst Kettentrieb bewegten Walzentisch zum selbstthätigen Abschneideapparat, der automatisch die genaue Theilung derselben nach der Ziegellänge mittelst kleiner Bretchen mit verticalen Blechnasen bewirkt, welche unter den Thonstrang eingeschoben, durch Reibung mitgenommen werden und pressend und führend auf die Stahldrähte einer Schneidetrommel wirken, die bei ihrer damit erzielten Rotation einen schwachen, aber allmäligen Schnitt hervorbringen. Jede Maschine bedarf 14 der erwähnten Bretchen, jeder Schnitt liefert 2, jede Minute 18—20 Steine, so dass die stündliche Produktion der Maschine auf ca. 1000 Stück veranschlagt werden kann. Zu ihrer

Bedienung sind ein Knabe und zwei Männer erforderlich; 4 — 5 Pferdekräfte genügen zum Betrieb. Ihr Preis ist auf 5570 Frs. fixirt. Man muss gestehen, dass ihre Arbeit ganz befriedigend ist. Ein Nachtheil liegt in der Unmöglichkeit, mit derselben Hohlsteine zu erzeugen. Construction und Ausführung der Maschine sind einfach und ganz entsprechend, nur ein etwas kräftiger gebauter Malaxator wäre vielleicht im Interesse eines ungestörten Betriebs wünschenswerth.

Die Maschine von Durand, ebenfalls aus Paris, ist eine Trockenpresse, die sich, wie schon bemerkt, durch geringen Kraftverbrauch sehr vortheilhaft vor allen ähnlichen Maschinen auszeichnet. Im französischen Annex ausgestellt und in Thätigkeit versetzt, fand sie ihrer einfachen Construction wegen manche Anerkennung. Das erste Exemplar dieser Maschine, über deren Leistungen die Praxis daher noch kein Urtheil fällen konnte, ist es, das wir ausgestellt sahen. Ein horizontaler Kolben presst den ohne Weiteres in eine trichterförmige Oeffnung geworfenen Thon in eine viereckige Form mit beweglichem Boden, der sich nach erfolgter Compression entfernt, wodurch beim weitem Vorgehen des Stempels dem nun schon fertigen Steine Austritt gestattet wird. Ein Kautschukriemen, der auf recht sinnreiche Art mittelst einer Herzscheibe in demselben Momente eine ruckweise Bewegung erhält, transportirt den darauf geschobenen Stein nach einer Stelle, wo ein Arbeiter bequem das Abnehmen verrichten kann. Die Bewegung des Stempels geschieht durch einen Excenter: um Stößen vorzubeugen, sind Kautschukpuffer zwischen die Zugstangen eingeschaltet, an denen der bewegliche Boden befestigt ist. Gleitstücken und die Kolbenenden sind mit Stahl armirt. Nichts kann einfacher gedacht sein, als diese compendiöse und solide Maschine, die übrigens jedenfalls billiger herzustellen ist, als dies durch den Erfinder möglich, der sie um 5000 Frs. verkauft. Die erzeugten Ziegel sind von keiner besondern, aber unstreitig hinlänglichen Schönheit, dagegen glaubt Verf. einen Unterschied darin zu erblicken, dass sie keine Ziegel von gleicher Festigkeit und gleichem Gewicht zu liefern im Stande sind, da beides von dem Thonquantum abhängt, das zufällig zwischen Kolben und Form gelangt. Für sandige Thone mag die Maschine sehr passend sein, bindende jedoch würden wol ein vorläufiges Quetschen durch Walzen nöthig haben, ehe sie in die Maschine gelangen.

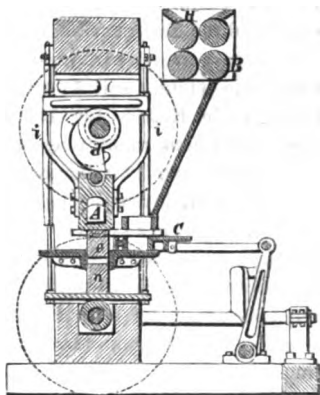
Die letzte unter den hier zu besprechenden Maschinen, aber die hervorragendste in fast jeder Hinsicht, ist die von Isaac Gregg in Philadelphia ausgestellte *Improved excelsior Brick Press*. Mit vielem Aufwand von Erfindungsgabe, auf das Solideste construirt, bietet diese Maschine eins der hervorragendsten Objecte der diesjährigen Ausstellung. Gregg, dem die amerikan. Commission keinen genügenden

Raum im Ausstellungsgebäude zur Verfügung stellte, mietete einen Baugrund in der „Avenue de Suffren“ und errichtete daselbst nicht nur ein Maschinenhaus und Trockenschuppen, sondern auch ein Comptoir und Wohnung seiner Constructeure. Mit einem ungemeinen Kostenaufwand wurde eine 16 pferdige stehende Dampfmaschine und stationärer Kessel gemiethet und damit die grosse Ziegelmachine in Bewegung gesetzt. Es ist sehr zu bedauern, dass der Umstand, dass die Aufstellung derselben, wenn auch nur in einer Entfernung von wenigen hundert Schritten, aber doch ausserhalb der Enceinte des Parks stattfand, manchen Besucher der Exposition abhielt, sie zu besuchen. Der zu verarbeitende Lehm passirt vor allem ein Walzenpaar, das in der Ebene des Fussbodens liegt und mit sehr bedeutender Geschwindigkeit rotirt. Die Walzen, deren jede eine andere Umdrehungszahl hat, haben den Zweck, das Rohmaterial zu quetschen, zu mengen und die grösseren Steine daraus abzuscheiden. Zu diesem Zwecke sind dieselben stark konisch gemacht und sehr eng gestellt. Bei den damit vorgenommenen Proben fandf. Ver die Arbeit dieser Walzen sehr befriedigend. Die ausgeschiedenen Steine fielen in einen seitlich unter dieselben gestellten Kasten und konnten aus diesem entfernt werden. — Der so vorbereitete Lehm wird mittelst eines Paternosters auf eine schiefe Rinne gehoben und gelangt abwechselnd auf die rechte oder linke Seite eines Fülltroges der Maschine, was automatisch dadurch bewirkt wird, dass die Zuführungsrinne sich gabelt und alternirend eine Klappe den rechten und linken Zweig derselben öffnet. Die erste und hauptsächlichste Pressung erfährt der Lehm nun in dem erwähnten Troge, in welchem eine schwere Walze, die in ihren Lagern vertical beweglich und durch Gewichte an ihren Zapfen nöthigenfalls zu belasten ist, hin und her oscillirend, stets ca. $3\frac{1}{4}$ Umdrehungen macht. Zu beiden Seiten der Walze, in den Trogwänden gelagert, laufen je zwei ineinandergreifende Messerwalzen, die ein zweckmässiges Schneiden und Mengen des Thones erfolgreich bewirken. Ein langer gusseiserner Tisch trägt an jedem Ende 7 versenkte Ziegelformen, welche durch eine mit der Bewegung der Druckwalze correspondirende Bewegung nach rechts und links abwechselnd unter derselben vorbeikommen und so mit Lehm vollgestopft werden. Je 7 zusammengehörige Formen füllen sich so mit einem Mal, während die anderen 7 entleert werden. Der Boden der Form ist durch Stahltempel gebildet, die nach unten verlängert und mit einem Röllchen versehen sind, das auf einer Stahlbahn läuft, durch deren Profil es möglich wird, dem Lehm eine nochmalige starke Pressung von unten beim Vorrücken des Tisches zukommen zu lassen. Durch eine dritte Pressung endlich, hervorgerufen durch eine Hebelstange, die sich parallel mit sich selbst in dem Augenblicke hebt, in

welchem alle Kolben mit ihren Röllchen darauf zu stehen kommen, werden mit einem Mal die 7 fertigen Steine aus der Form gehoben und durch eine Abstreichvorrichtung sogleich auf ein Bret geschoben, das ein Arbeiter nun abnimmt und sofort durch ein bereit stehendes neues ersetzt. Hierbei wird eine schwache Oelung der Stempel gleichzeitig vorgenommen, indem von der Abstreichvorrichtung eine fette Tuchwalze mitgenommen wird, welche die Stahlstempel in ihrer höchsten Stellung, also eigentlich die Formenböden schmiert. Die Bauart der Maschine ist durchweg eine sehr solide und alle jene Theile, die einer stärkern Abnutzung unterliegen, theils durch Verstählung geschützt, theils auswechselbar gemacht. Trotzdem sie complicirter als alle Maschinen zu gleichem Zweck genannt werden muss, erfüllt sie doch alle Bedingungen, die einen ruhigen und sicheren Gang auf die Dauer erwarten lassen und die meisten der so lästigen Betriebsstörungen an anderen Ziegelpressen dürften hier gänzlich wegfallen. Durch Riemenantrieb vom Motor aus, der durch eine Spannrolle von der Ziegelpresse selbst ausgelöst werden kann, sowie die fast überflüssige Vorsicht der Einschaltung einer Frictionskupplung in die Haupttransmissionswelle dürfte die Maschine vor jedem Bruch geschützt sein. Dabei bietet das Ensemble eine Reihe von recht sinnreichen constructiven Details, die aller Beachtung werth sind. Die Leistung der Maschine ist eine ganz enorme. In 10 Arbeitsstunden vermag sie 35,000 Steine, ja noch mehr zu liefern. Dabei ist ihre Arbeit von einer Nettigkeit und Präcision, die nichts zu wünschen übrig lässt. Dass der hierbei benöthigte Kraftaufwand ein relativ kleiner ist, wurde bereits Eingangs erwähnt, und ebenso der eigenthümlichen Hohlziegel gedacht, die auf dieser Maschine herzustellen sind. Durch Auswechselung der Stempel kann binnen wenigen Minuten die Form der erzeugten Steine geändert werden. Die Frage, ob jeder Thon von dieser Maschine bewältigt werden könne, ist Seiten der Erfinder damit zu lösen versucht worden, dass man sich möglichst fetten Thon zu verschaffen gesucht hat, um Proben damit anzustellen. Es wurde auch vor des Verf.'s Augen mit solchem gearbeitet und gute Resultate erzielt, obgleich damit allerdings noch nicht gezeigt ist, dass auch die stark bindenden Thone, z. B. des Wiener Berges, gleiche Resultate liefern würden. Jedenfalls dürfte der *Excelsior Brick Press* von Gregg zur Verarbeitung leichter, sandiger Lehmarten in möglichst trockenem Zustand eine Zukunft vorausszusagen sein, und Verf. zweifelt nicht, dass dieselbe sich bald auf dem Continent, wo sie diesmal zum ersten Mal erschien, wird Eingang verschaffen können, wenn sich die Nachricht bestätigen sollte, dass das berühmte Etablissement von Creuzot das Privileg für Frankreich an sich gebracht habe und den Bau der Maschine übernehmen wolle.

R. A. Douglas¹⁾ (in Chicago) hat eine Ziegelmaschine construiert, welche die Bestimmung hat, eine sehr grosse Anzahl Ziegel in kurzer Zeit aus frischgegrabenem Thon darzustellen. Der Thon wird zunächst (Fig. 24) in den Trichter *H* gebracht, passirt von hier

Fig. 24.



zwischen zwei schwere glatte eiserne Walzen, deren eine rascher rotirt als die andere, und von diesen aus zwischen 2 andere Walzen, die noch näher an einander liegen, den Thon zerkleinern und die in ihm enthaltenen Steintheile zermalmen. Aus den Walzen gelangt der Thon in einen Auflockerapparat, bestehend aus einem gezahnten Cylinder, der sich in einem entsprechend hohlen Trog dreht; nachdem er hier noch weiter verkleinert und aufgelockert worden ist, füllt er dann in einen Trichter mit verschiebbarem Boden *C*. Die eigentliche Ziegelmaschine besteht aus einem sehr starken Gestell von gusseisernen, durch Eisenstangen fest untereinander verbundenen Säulen, in dessen unterem Theile in gleichem Niveau mit dem Trichterboden *C* eine Reihe von oben und unten offenen Formen angeordnet ist; den Boden dieser Formen bilden Platten *n*, welche auf breiten Unterlagplatten aufliegen. Von den letzteren geht an jedem Ende ein Bügel bis über ein auf der Welle *d* aufsitzendes Excenter empor, durch welches die Unterlagplatte mit der Platte *n* emporgehoben werden kann. Ueber den Formen befindet sich ein schwerer Block *a* mit den Pressstempeln *e*; von dem Blocke geht ein Bügel *ii* bis über die Welle *d* empor, der von einem auf dieser Welle sitzenden Excenter emporgehoben werden kann, während andere Excenter dieser Welle, die auf Frictionsrollen auf der Oberseite des Blockes wirken, den Niedergang desselben bewirken. Der Schieber *C* erhält durch eine Hebelverbindung von einer im untern Theil der Maschine liegenden horizontalen Daumenwelle aus eine hin- und hergehende Bewegung. Die Wirkungsweise der Maschine ist nun folgende. Während die Pressstempel *e* durch das entsprechende Excentric der Welle *d* über den Formen gehalten werden, wird der Schieber *C* mit dem durch die Walzen bearbeiteten Thon über die offenen Formen geschoben, in welche sich

1) R. A. Douglas, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 5; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 198.

sein Inhalt entleert; der Schieber wird dann zurückgezogen und füllt sich von Neuem, während die Pressstempel *e* sofort nach Rückgang des Schiebers niedergehen und den Lehm zusammenpressen. Sobald die Pressung vollendet ist, werden die Stempel emporgehoben und mit ihnen gleichzeitig die Platten *n*, welche letztere den fertigen Ziegel aus der Form emporgehoben; der nun wieder vorgehende Schieber schiebt diese fertigen Ziegel nach links vor. Die Maschine wird in 3 Grössen gebaut, zur Anfertigung von 4, 8 oder 16 Ziegeln auf einmal. Die letztere soll 7500 Ziegel pro Stunde liefern und sollen in Chicago die Kosten für 1000 Stück zum Brennen fertiger Ziegel, wenn der Lehm nicht über 150 Ellen weit her transportirt werden muss, nicht über 1 Dollar betragen.

Auch H. Düberg¹⁾ (in New-York) hat einen längeren Aufsatz über Ziegelmaschinen veröffentlicht, von welchem wir einen Auszug mittheilen. Alle bisher bekannten Ziegelmaschinen zerfallen in zwei Classen, je nach der Methode der Herstellung der Steine. Bei den Maschinen der *einen Classe* wird der mehr oder weniger feuchte, niemals jedoch ganz trockne Thon durch ein Mundstück, in Form eines Stranges, hervorgepresst, und letzterer alsdann in solcher Weise zerschnitten, dass die einzelnen abgetrennten Stücke die Ziegelsteine bilden. Diese Maschinen besitzen als Vorbereitungsapparat für die der eigentlichen Herstellung der Steine vorausgehende Bearbeitung des Thons meistens einen Thonschneider, häufig in Verbindung mit Quetschwalzen. Der Thonstrang wird entweder durch eine dem Thonschneider hinzugefügte Schraube oder Schnecke aus dem Mundstück herausgepresst, wie bei den Maschinen von Hertel in Nienburg und Chambers in Philadelphia, oder durch die Wirkung eines Walzenpaares, wie bei der Sachsenberg'schen Maschine, oder endlich durch hin- und hergehende Schieber oder rotirende Flügel, wie bei der Clayton'schen Maschine. In den beiden ersten Fällen tritt der Thonstrang continuirlich aus dem Mundstück hervor, in den letztgenannten stossweise. Das Zerschneiden des Stranges geschieht entweder nach der Länge und Quere desselben (Hertel), oder nur nach der Quere (Sachsenberg, Clayton, Chambers). Die Clayton'sche Maschine schneidet in derselben Weise ab, wie die Sachsenberg'sche, die Schnittflächen nämlich bilden die flachen Seiten der Steine. Bei der Chambers'schen Maschine hat der Thonstrang die kleinste Seite (Kopf) der Steine zum Profil, die Steine treten also einzeln der Länge nach aus dem Mundstück hervor, und

1) H. Düberg, Türschmiedt's Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. Berlin 1868 p. 232.

die Kopfflächen werden geschnitten. Bei der Hertel'schen Maschine endlich werden die flachen Seiten und die Kopfflächen der Steine geschnitten. Während Hertel, Sachsenberg und Clayton alle durch Drähte den Strang zerschneiden, geschieht dies bei der Chambers'schen Maschine durch ein am Umfange eines Schwungrades befestigtes Messer; noch andere Maschinen bewirken das Abschneiden durch rotirende Scheiben mit scharfem Rande, die quer über dem Thonstrang hin- und herlaufen.

Bei den Maschinen der *andern Classe* wird in manchen Fällen angefeuchteter, in andern ganz trockner Thon, in Formen (auch Mulden genannt) gepresst, welche die Dimensionen der herzustellenden Steine haben. Diejenigen Maschinen, welche den Thon mehr oder weniger feucht verarbeiten, haben als Vorbereitungsmaschine meistens ebenfalls einen Thonschneider, dagegen wird bei den Maschinen, welche trocknen Thon verarbeiten, derselbe zunächst pulverisirt, gewöhnlich durch schnell rotirende Walzen mit verschiedener Umdrehungsgeschwindigkeit, und alsdann in die Mulden gebracht und einer sehr hohen Pressung ausgesetzt, wodurch allein es möglich ist, dem trocknen Thonpulver den nöthigen Zusammenhang zu geben, also Steine von genügender Festigkeit im ungebrannten Zustande zu erhalten. — Wenn der Thon feucht ist, tritt er häufig nur durch die von der Vorbereitungsmaschine (Thonschneider, Quetschwalzen etc.) ihm ertheilte Pressung in die Mulden ein, in andern Fällen wird er durch besondere Pressvorrichtungen, als Stempel, Druckwalzen etc., in die Mulden gepresst. Letzteres ist auch immer der Fall, wo der Thon trocken verarbeitet wird. Die Construction der zur vorliegenden zweiten Classe gehörenden Maschinen ist ungemein verschieden, abgesehen noch von der oben erwähnten Verschiedenheit des Eintritts des Thons in die Mulden; letztere sind fast immer beweglich angeordnet, und zwar geschieht die Bewegung entweder selbstthätig durch die Maschine, oder aber die Mulden werden mit der Hand in die Maschine hineingeschoben und wieder hervorgezogen; in diesem Falle sind stets eine Anzahl Mulden in einem Rahmen vereinigt, aus welchem die Steine, wie bei der Handformerei abgelegt werden. Wo die Bewegung der Mulden durch die Maschine selbst geschieht, werden die Steine auch stets durch automatische Vorrichtungen aus den Mulden herausgeschoben, um alsdann entweder mit der Hand abgenommen oder von einem auf Rollen laufenden endlosen Bande eine Strecke fortgetragen, um dann erst abgenommen zu werden. Auch bei den selbstthätig bewegten und entladeten Mulden sind deren meistens eine grössere Anzahl in einem Rahmen, Tisch, Radkranz etc. enthalten; letztgenannte Theile machen entweder hin- und hergehende oder rotirende Bewegungen, wobei jede Mulde abwechselnd mit Thon

gefüllt, derselbe in ihr zu einem Stein gepresst und dieser wieder aus ihr herausgeschoben wird.

Maschinen der vorliegenden Classe sind in Deutschland verhältnissmässig wenig in Gebrauch, obgleich sie in vieler Beziehung den Vorzug vor denen der ersten Classe verdienen; dagegen sind sie in England und Nord-Amerika in allgemeiner Anwendung; in letzterem Lande sind in den letzten 5 Jahren reichlich 100 verschiedene Patente auf solche Maschinen ertheilt worden, in England wol noch mehr. Es wurde oben gesagt, dass diese Maschinen zum Theil den Thon in angefeuchtetem, zum Theil in trockenem Zustande verarbeiten. Es wird meistens angenommen, dass der Grund, welcher die Constructeure veranlasste, ihre Maschinen zur Verarbeitung trocknen Thons einzurichten, allein der ist, dass dadurch das Trocknen der Steine abgekürzt werde, resp. ganz in Wegfall kommen soll, sowie, dass die aus trockenem Thon gepressten Steine mehr Festigkeit gewinnen (?), als die aus feuchtem Thon angefertigten. Es ist indess noch ein anderer sehr wesentlicher Grund vorhanden, der es bei vielen Maschinen sogar absolut unmöglich macht, aus feuchtem Thon Steine herzustellen; derselbe besteht in dem Anhaften des feuchten Thons an den Seitenwänden der Mulden und namentlich an der Druckfläche des Stempels. Eine noch so glatte Metallfläche, wenn sie einen feuchten Thon gepresst hat, nimmt stets einen Theil desselben mit, wenn sie in winkelrechter Richtung zurückgezogen wird; verhindern lässt sich dieser Umstand durch vorübergehendes Beschmieren der Metallfläche, z. B. der Druckfläche eines Stempels mit Oel, in anderer Weise durch Bedeckung derselben mit Zeug, doch ist letzteres nicht so wirksam und giebt dem Stein auch nicht eine so glatte Fläche als die directe Einwirkung einer glatten Metallfläche. Wird die Metallfläche in seitlicher Richtung, d. h. in sich selbst fortgezogen, resp. der Stein in dieser Weise unter ihr fortbewegt, so kann ein Anhaften des Thons offenbar nicht in solchem Maasse stattfinden, wenigstens dann nicht, wenn während jenes seitlichen Fortziehens die Metallfläche noch fest gegen den Stein gedrückt wird. Dafür aber entstehen durch dieses seitliche Fortziehen Furchen in der Oberfläche des Steins. Mit diesen Schwierigkeiten haben die mittels Mulden und Stempel arbeitenden Maschinen in sehr hohem Grade zu kämpfen, und da Erstere sich in demselben Grade vermindern, als der verarbeitete Thon trockner ist, so sind viele Maschinenconstructeure schliesslich zur Verarbeitung ganz trocknen Thons gekommen. — Aus feuchtem Thon lässt sich wol ein roher Stein in Mulden formen, und zwar besser in hölzernen Mulden als in eisernen; es sind Maschinen in Gebrauch, die den Thon ebenso feucht, wie er bei der Handformerei zur Verwendung kommt, in hölzerne Mulden pressen;

dies ist eben eine Nachahmung der Handformerei durch eine Maschine, nur stehen diese Maschinensteine den Handsteinen an Güte nach; die hölzernen Mulden, die meist zu 6 bis 8 in einem Rahmen enthalten sind, müssen stark benetzt oder gesandet werden, um die Steine loszulassen. Bei Pressung feuchten Thons in eisernen Mulden ist eine jeder Pressung vorausgehende Oelung derselben unerlässlich, um ein Anhaften des Thons zu verhindern. —

In letzterer Zeit sind eine Art der vorliegenden Maschinenklasse, welche die Mulden in einem runden, horizontal rotirenden Tisch entfalten, sehr in Aufnahme gekommen; der Tisch enthält 8 bis 16 Mulden, die ringförmig arrangirt und mit beweglichen Böden versehen, nach oben aber offen sind. Die beweglichen Böden dienen entweder nur zum Herausschieben, oder ausser diesem auch zum Pressen der Steine, indem die mit Thon gefüllte Mulde unter eine feste Platte zu stehen kommt, und nun der bewegliche Boden sich aufwärts bewegt. Nachdem die Mulde unter der festen Platte sich hervorbewegt hat, und der Stein durch die Bodenplatte emporgeschoben ist, wird letztere häufig um eine ihrer Kanten gedreht, um den Stein abzulegen. Diese Maschinen verarbeiten theils trockenen, theils feuchten Thon. Ein älteres System rotirender Maschinen ist das, wo die in diesem Falle in sehr grosser Zahl vorhandenen Mulden in einem Radkranze angebracht sind. Die älteste Maschine dieser Art ist die von Milch. In Amerika sind mehrere neuere Patente auf solche Maschinen vorhanden, wovon das von Crary (Baltimore) sich Eingang in die Praxis verschafft hat. Der trockne, zunächst pulverisirte Thon wird hier durch eine Druckwalze in die im inneren Mantel eines Radkranzes befindlichen Mulden gepresst; bei der Milch'schen Maschine sind die Mulden am äusseren Radumfang. — Eine Maschine mit hin- und hergehendem Tisch ist unter Andern die von Gregg in Philadelphia, welche auf der Pariser Ausstellung vertreten war und unter dem Namen „*Excelsior Brick-Machine*“ (vergl. S. 414) bekannt geworden ist. Von allen Maschinen, welche den Thon trocken verarbeiten, liefert diese die besten Steine.

Beide beschriebenen Maschinenklassen vollbringen die Arbeit des Steineformens resp. Pressens nur unvollkommen, wie denn auch bisher noch keine Maschine sich allseitige Zufriedenheit erworben hat. Die Maschinen, welche einen Thonstrang aus einem Mundstück hervorpresen, leiden an dem Uebelstand, dass die Textur des Thons im Stein nicht überall gleichförmig ist, indem namentlich die Kanten des Stranges nicht in innigem Zusammenhang mit dem übrigen Theile sind. Ein anderer Nachtheil ist der, dass die Seitenflächen des Stranges sowie namentlich die durch die Drähte resp. Messer erzeugten Schnittflächen nicht die für einen guten Stein erforderliche Glätte besitzen.

Die Seitenflächen des Stranges, das sind die durch das Mundstück gebildeten, sind bei stark angefeuchtem Thon freilich vollkommen glatt zu erzielen, wie dies z. B. bei der Sachsenberg'schen Maschine der Fall ist; doch ist es Hauptbedingung für die maschinelle Herstellung der Ziegelsteine, dass der Thon so wenig angefeuchtet als möglich, am Besten in dem Zustande verarbeitet werde, in welchem er ausgegraben wird. Wenn der frisch gepresste Stein nicht mindestens so fest ist, dass er von der Maschine mit der Hand abgenommen werden kann, ohne Eindrücke durch die Finger zu erleiden, und sofort 6 bis 8 Schichten hoch zum Trocknen auf einander gesetzt werden kann, ohne dass die unteren Schichten zerdrückt werden, so wird man mit der Maschine niemals eine Ersparniss gegen die Handformerei erzielen. — Für die Lagerflächen der Steine ist eine rauhe Beschaffenheit kein Nachtheil, von Vielen wird dieselbe hier sogar vorgezogen, da der Mörtel dann an diesen, stets eine Fuge bildenden Flächen um so besser anhaftet; dieses ist jedenfalls der Grund, weshalb bei der Sachsenberg'schen und Clayton'schen Maschine die Steine der Quere nach abgeschnitten werden. Wenn dem zu verarbeitenden Thon grobkörnige Massen zugesetzt sind, wie z. B. Charnotte oder Kohlenmehl, resp. Torfgruss, so tritt der genannte Nachtheil in weit höherem Grade auf, indem die körnige Beimischung des Thons sowol eine rauhe Beschaffenheit der Seitenflächen des Stranges, namentlich an den Kanten, verursacht, als auch ein aufgerissenes Ansehen der Schnittflächen. Die Drähte, Messer etc. erfassen nämlich einzelne Körner und führen sie mit sich fort, wobei letztere die Schnittflächen förmlich aufreissen.

Die Maschinen der zweiten Classe, wo also der Thon in Mulden gepresst wird, haben zunächst fast alle den Nachtheil, dass die gepressten Steine von ungleicher Grösse sind, also nicht genau gleiches Format haben, was bei sauberem Mauerwerk wegen eines guten Verbandes, sowie Horizontalhaltung der Schichten und gleichmässiger Stärke der Mörtelfugen sehr störend ist. Dieser Uebelstand hat seinen Grund darin, dass bei den bisher angewandten Methoden der Füllung der Mulden nicht stets genau gleiche Quantitäten Thon in dieselben gebracht werden. Wenn nun auch während der Pressung alle Steine zu derselben bestimmten Grösse comprimirt werden, so erfahren dafür die einen Ueberschuss an Thon enthaltenden Steine eine stärkere Compression als die übrigen, und quillen in Folge dessen wieder auf, sobald der Druck aufhört und sie die Mulde verlassen; ausserdem ist die Festigkeit solcher Steine eine verschiedene. Zuweilen zeigt sich auch die Ungleicheit im Format erst nach dem Trocknen, ja sogar erst nach dem Brennen der Steine, indem dabei die Steine von stärkerem Compressionsgrade weniger schwinden als die von schwächerem. Andererseits kommt es auch wohl vor, dass einzelne Mulden nicht genug Thon er-

halten, um vollständig damit gefüllt zu werden, so dass dem Stein Ecken oder sogar ganze Kanten fehlen. — Ein weiterer Nachtheil ist, dass mit dem Thon zusammen häufig atmosphärische Luft in die Mulden gebracht wird, die bei der nachfolgenden Pressung entweichen muss und dabei kleine Spalten in den Seitenflächen der Steine verursacht. Es sind sehr verschiedene Mittel angewandt, um die im Thon enthaltene Luft entweder gar nicht mit in die Mulden gelangen zu lassen, oder aber noch vor eintretender Pressung wieder daraus zu entfernen; bei einem englischen Patente wird zu letzterem Zwecke sogar eine Luftpumpe angewandt. — Endlich zeigt sich bei denjenigen Maschinen der in Rede stehenden Classe, welche den Thon mehr oder weniger feucht verarbeiten, noch der Uebelstand, dass beim Herausschieben des Steins aus der Mulde die Seitenflächen desselben an den Wandungen der Mulde durch Adhäsion anhaften, wodurch dieselben etwas abwärts gezogen werden, so dass die obere Fläche des Steins in der Mitte höher als an den Rändern, also convex erscheint; je weniger feucht der Thon ist, desto mehr verschwindet diese Erscheinung.

Jede Maschinenclasse hat ebenso auch ihre besonderen Vortheile, und zwar ergänzen sich die beiden Classen in dieser Hinsicht, d. h. wo die eine Classe unvollkommen ist, da ist die andere vollkommen, und umgekehrt. Die Maschinen der erstbeschriebenen Classe liefern Steine, die alle von genau gleicher Grösse sind; dagegen ist die innere Textur, sowie das äussere Ansehen derselben unvollkommen. Die Maschinen der zweiten Classe dagegen sind im Stande, Steine von sehr vollkommenem äusseren Ansehen und gleichmässiger Textur herzustellen, dagegen leiden dieselben an Ungleichheit im Format. Jede Classe vollbringt also die Arbeit des Formens und Pressens der Steine nur theilweise, die eine Classe formt, die andere presst nur, während die Vereinigung beider Manipulationen zur Herstellung vollkommener Steine erforderlich ist; solche werden bis jetzt nur durch das Ueberpressen mittelst der Handpresse von vorher roh mit der Hand oder einer Maschine der ersten Classe geformten Steinen erzielt. Die vorläufige Formung des Steins hat namentlich den Zweck, ihm das bestimmte Thonquantum zu geben, also die Gleichmässigkeit im Format zu sichern, während das Ueberpressen des vorläufig geformten Steins ihm Festigkeit und glatte Seitenflächen und Kanten, also ein gutes Ansehen giebt. Es ist daher wünschenswerth, eine Maschine zu haben, welche diese beiden Manipulationen in sich vereinigt (wenn auch nach einander ausführt), wodurch die Vortheile der beiden oben genannten Maschinenclassen vereinigt, die Nachtheile derselben aber vermieden werden. Eine solche Maschine muss zunächst einen Thonstrang aus einem Mundstück hervorpressen und dann die von demselben abzutrennenden Steine in Mulden mittelst

eines Stempels überpressen. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der Verf. eine Maschine construiert, über welche Baumeister F. Hoffmann in Berlin nähere Auskunft zu ertheilen bereit ist.

Chr. Fr. Fikentscher¹⁾ liess sich Einrichtungen zur Ziegelfabrikation (für Bayern) patentiren. Die Ziegelfabrikation, wie solche jetzt in Deutschland besteht, ist von Jahreszeit und Witterung dermaassen abhängig, dass man kaum mehr als fünf Monate annehmen darf, in welcher sie mit Sicherheit betrieben werden kann. Versuche, um während des ganzen Jahres hindurch gewöhnliche Lehmziegel zu fabriciren, wurden zwar gemacht, sie bewährten sich aber nicht und fanden auch keine Nachahmung. Dies ist um so auffallender, da es bekannt sein kann, dass zum Brennen der Backsteine fast dreimal so viel Feuermaterial verbraucht und Hitze erzeugt wird, als nöthig wäre, um die frisch gestrichenen Ziegel zu trocknen. Man bedarf nämlich zum Brennen von 1000 Steinen, welche gegen 100 Zollcentner wiegen, 900 — 1000 Zollpfund an mittleren Steinkohlen, während der Lehm zu diesen Steinen bei seiner Verarbeitung 250—280 Ctr. Wasser aufnimmt, welches zur Verdampfung nur 250—300 Pfd. Kohlen erfordert. Da die beim Brennen erzeugte Hitze nicht verschwindet, sondern unter Umständen aufgefangen und übertragen werden kann, so bedarf es nur einer zweckmässigen Einrichtung der Oefen und Gebäude, um für das Ziegel-trocknen alle äussere Wärme entbehren zu können.

Durch Zusammenfassen aller hier einschlagenden Verhältnisse, nämlich durch einige wesentliche Abänderungen an Clöter'schen Oefen und durch entsprechende Einrichtung des darüber gebauten Trockenhauses wurde Verf. in den Stand gesetzt, die bei dem Ziegelbrennen erzeugte Hitze dermaassen weiter zu benutzen, dass das Trocknen der Steine bei der grössten Kälte, eben so gut von Statten geht, als in der wärmsten Jahreszeit. Die schon seit zwanzig Jahren bekannten Ziegelöfen des Pfarrers Clöter in Emskirchen, deren Eigenthümlichkeit in den nach unten gehenden Rauchabzügen besteht, und von welchen in Sachsen schon einige im Gange sind, gewähren zwar eben so wie die nach ihm eingerichteten Steingutöfen eine nicht unbeträchtliche Brennmaterialersparniss, die ersteren leiden jedoch an dem Uebelstand, dass in ihnen sehr langsam gebrannt werden muss, wenn die Wärmevertheilung nur einigermaassen gut geschehen soll, und die letzteren gestatten in ihrem Brennraume überhaupt nur sehr ungleiche Hitzgrade. Beide Oefen haben dabei eine so grosse Höhe, dass sie die Verwendung der in ihnen aufgesammelten Hitze nur sehr

1) Chr. Fr. Fikentscher, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 221 bis 228.

unvollkommen gestatten. Diese Mängel hat der Patentinhaber beseitigt, indem er die Dimensionen des Ofens dermaassen änderte, dass dessen Höhe nicht ganz die Weite beträgt und indem er die Feuerungen in die Ecken des Ofens versetzte. Dadurch erzielt er eine sehr gleichmässige Wärme, welche er, nachdem sie ihre Wirkung im Ofen gethan hat, in bequemer Weise weiter vertheilen kann.

Fig. 25.

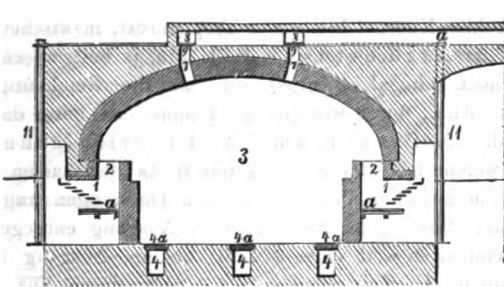


Fig. 26.

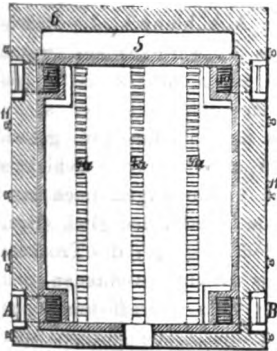


Fig. 28.

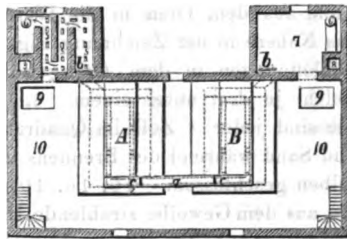
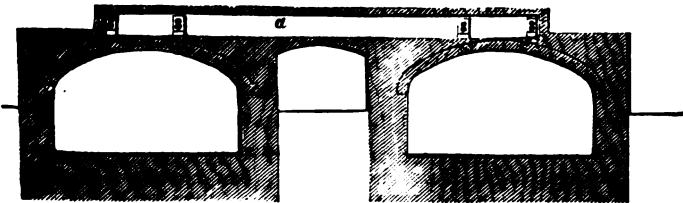


Fig. 27.



I. Beschreibung des Ofens und der Trockenhauserichtung. 1. Der Rost (Fig. 25 u. 26) ist doppelt, halb Treppen- und halb Horizontalrost. Die Platten des ersteren bestehen aus $\frac{5}{8}$ Zoll starken und

7 Zoll breiten Gusseisenstücken, welche $1\frac{1}{2}$ Zoll weit auseinander liegen und mit ihren Kanten zusammen einen Winkel von 28° bilden. Die Grösse und Einrichtung des vorliegenden Rostes ist auf den Verbrauch von Steinkohlenklein gerichtet. Sollen Stückkohlen verbraucht werden, so kann der Treppenrost durch starke Thonplatten bedeckt, oder durch eine schiefe Gewölbedecke ersetzt sein. Bei Holzbrand soll dasselbe statt haben; der Heizraum darf hier aber um ein Viertel bis ein Drittheil weiter als in der Zeichnung sein. Für kleine Torfstücke und Braunkohlen-Knörpel bleibt der Treppenrost, inzwischen muss für diese der Heizraum mindestens um die Hälfte, ja bei schlechtem Material auch noch einmal so gross sein als die Zeichnung angiebt.

2. Feuerfuchs, durch welchen die Flamme bis unter das Gewölbe geleitet wird. 3. Brennraum. 4. Unterirdische Rauchabzüge, welche mit starken Backsteinen 4a dermaassen überdeckt sind, dass die zwischen ihnen belassenen Oeffnungen ungleich weit sind, so zwar, dass solche auf der, dem Ausgang entgegengesetzten Seite noch einmal so weit (hier 3 Zoll) als am Ausgang nach 5 zu (wo sie nämlich $1\frac{1}{2}$ Zoll) bleiben. 5. Sammelraum für die Rauchabzüge. Ist zur Ausgleichung des Zugs in letzteren nöthig und schützt gleichzeitig die Hinterwand des Ofens vor Abkühlung. 6. Rauchcanal aus dem Ofen in die Wärmezüge des Vorwärmehauses, wovon das Nähere in der Zeichnung Fig. 30 Nr. 5 zu ersehen ist. 7. Abkühlöffnungen in dem Ofengewölbe. Deren sind im ganzen sechs, welche je drei unter einem 8. Abzug in dem Sammelraum gehen. Sie sind jeder 8 Zoll im Quadrat weit und mittelst eines Schiebers und Sand während des Brennens und in den ersten Tagen nach demselben geschlossen. 10. 10. 10. sind blinde Canäle, lediglich dazu, um aus dem Gewölbe strahlende Hitze von dem Holzlager des Trockenbodens abzuhalten. 11. Verankerung aus Eisenbahnschienen und Rundeisen. Die in Fig. 28 von rechts nach links schraffirten Zonen bedeuten Mauerung mit feuerfesten Backsteinen. Die übrigen sind mit Lehmbacksteinen ausgeführt. Nach der vorgestellten Grösse reicht der Ofenraum auf 11—12,000 Backsteinen aus. Fig. 27. Zur Erzielung einer grösseren Ersparniss an Brennmaterial hat der Erfinder zwei Oefen durch einen Canal auf den Gewölben in Verbindung gebracht. Der Canal 8 soll dazu dienen, die Hitze in den anstossenden mit ungebrannten Steinen gefüllten Oefen und von diesen erst in den Schornstein zu führen. Fast 12 Stunden nach Beendigung des Brandes wird angefangen, die Hitze desselben in den zweiten Ofen überzulassen. Zu diesem Zweck werden die Schieber *b* in beiden Oefen geschlossen, um deren Verbindung mit der Kammer aufzuheben. Zugleich werden die Schieber 9 in *A* und *B* ein wenig aufgezogen und damit allmählig fortgefahren, bis sie nach 2— $2\frac{1}{2}$ Tagen die Oeffnung 7

ganz frei lassen. Ist der erste abzukühlende Ofen nur noch dunkelroth glühend, so wird die Verbindung der beiden Schieber durch die Schieber *O* wieder aufgehoben und dagegen die Schieber *b* von *A* geöffnet, wodurch die noch übrige Ofenhitze durch den zum Ofen gehörigen Schornstein vollends abzieht. Um die Hitze möglichst vollständig und für die hartgebrannten Ziegel unschädlich abzuführen,

Fig. 29.

Fig. 30.

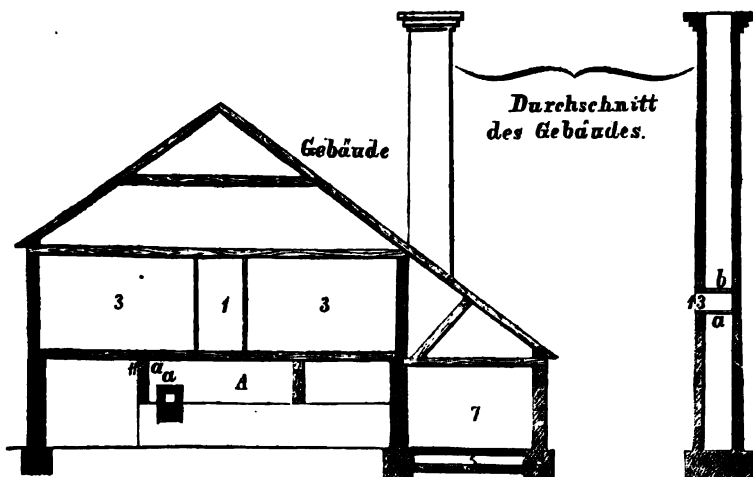
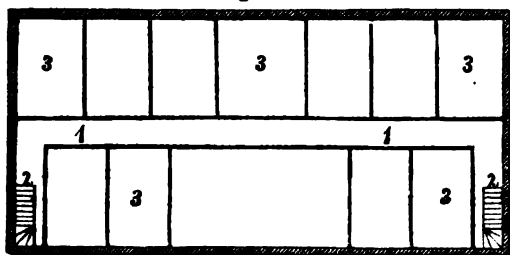


Fig. 31.



wird die kalte Luft nicht durch Schürflöcher, sondern durch einen der Bodenabzüge $\frac{4}{1}$ eingeletet. Die dazu gehörige Oeffnung *d* befindet sich neben der Eintragthüre. In dem angewärmten Ofen geschieht das Schüren sogleich mit Steinkohlen, von welchen auf diese Weise ein Viertel erspart wird.

II. Beschreibung des Gebäudes. (Fig. 29, 30 u. 31.) 1. Brenn-

ofen. 1a. Wärmeabzug in das Vorwärmehaus. Der Ofen steht zur Hälfte in der Erde. 2. Eintragethüre. 3. Rauchabzüge. 4. Sammelraum für die abziehende Wärme. 5. Rauch- und Wärmeabzüge in dem Vorwärmehaus. Diese sind mit starken Thonplatten oder auch mit Eisenplatten bedeckt und durch Scheidewände und Pfeilerchen gestützt. 6. Ausgang für Rauch etc. in ein Rohr von Blech mündend, wodurch letzterer in den Schornstein 8—14 geführt wird. Dieses Rohr dient zur Erwärmung der Räume. 7. Raum, in welchem während der kälteren Jahreszeit der Lehm aufthaut. 8. Schornstein von 25 Ellen Höhe und $1\frac{1}{2}$ Elle innerer Weite. 9. Einweichsümpfe, in welche der Lehm nach dem Aufthauen aus 7 geworfen wird. 10. Räume zur Bearbeitung der Lehmmasse und zum Streichen der Ziegel. Letztere werden von hier über die anliegende Treppe auf den Trockenboden 12 gebracht. 11. Steinerner Pfeiler, welche auf den starken Ofenumfassungen ruhen und zur Stütze des Trockenbodens dienen. Durch, auf der Zeichnung nicht angegebene Streben, welche die Unterzüge 11a fassen, erhält der Trockenboden die nothwendige Festigkeit.

III. *Trockenboden.* Auf demselben ist ein 3 Ellen weiter Durchgang, von welchem aus Doppelgerüste bis an die Wand laufen. Die Trockengerüste sind $8\frac{1}{2}$ Elle lang und haben 11 Lattenreihen, so dass ein jedes über 500 Stein fasst. Unter den Gerüsten ist keine Dielung, so dass die warme Luft aufwärts ziehen kann. Der obere Trockenboden unter dem Dachraum ist ähnlich eingerichtet, fasst aber nur $\frac{3}{5}$ der Trockengerüste von dem darunter befindlichen Raum. Um in dem Dachraum die Wärme zu erhalten, ist die Balkenlage über den Trockengerüsten mit einem Lehmschlag bedeckt. (Fig. 29), Oeffnungen im Schornstein von 15 Zoll Höhe und 36 Zoll Weite, in welchen zwei Blechschieber unten und oben *a b* gestatten, dass man den Rauch und Wärmeabzug aus dem Ofen beliebig zurückhalten oder in den Trockenboden, oder durch den Schornstein in die Luft frei auslassen kann. Die Seitenöffnung wird durch eine Blechthüre nach Bedürfniss geschlossen. Fig. 31. Die Verbesserungen, die der Erfinder im Trockenraum angebracht hat, bestehen in der Herstellung von besondern Trocknenkammern und den dazu nöthigen Kommunikationswegen. 1. und 2. sind die freien Gänge, welche dicht gedielt sind, so dass sie wenig durchlassen. 3. sind mit Bretterverschlag gebildete Kammern, in denen die Gerüste stehen. Deren Fussboden ist durchbrochen, so dass die Wärme der darunter befindlichen Oefen frei eindringen kann. Um deren Wärme weiter zu steigern und zu regeln gehen vom Schornstein aus in die Kammern Thonröhren, welche durch Klappen geschlossen werden können. Mit Hülfe derselben kann man die Temperatur der Kammern auf mehr als 30° R. steigern

und dadurch die Trockenzeit auf 3 bis 4 Tage vermindern. Mit dieser Einrichtung lässt sich der für das Gebäude nöthige Raum auf ein Viertel des gewöhnlichen vermindern und zugleich haben auf diese Weise die Arbeiter wenig von Hitze zu leiden, da sie durch Oeffnung der Fenster und Verschliessung der Bodenöffnungen in der Zeit des Abtragens die Trockenkammern kühl erhalten können.

Der *Arbeitsgang* ist im Winter folgender: Der gefrorene oder auch nur sehr kalte Lehm wird durch die Thüre des Vorwärmehauses auf den mit Platten belegten Boden etwa 8 Zoll hoch geworfen und nach dem Aufthauen in den Sumpf 9 geschüttet. Die Verarbeitung geschieht entweder wie gewöhnlich oder durch eine Maschine. Eine wesentliche Verschiedenheit muss nur beim Trocknen eintreten, indem statt der hölzernen Trockenbretter Dachplatten mit ebener Oberfläche und entsprechender Breite genommen werden. Bei der grossen Trockenheit, welcher die Bretter in den geschlossenen Räumen ausgesetzt sind, zerreißen solche oder sie werfen sich in auffallender Weise; bei den Thonplatten kommt dieses nicht vor und diese gewähren auch den Vortheil des schnelleren Trocknens. Bei der Regelmässigkeit des Trocknens hat man nicht nöthig, die Ziegel nach dem Abnehmen von den Gerüsten anders aufzusetzen, als nur vor den Ofen, wo sie regelmässig zum Brennen vorgenommen werden. Die Arbeitersparnisse ist dabei nicht unbeträchtlich. Bei dem Einsetzen zum Brennen muss festgehalten werden, dass 3 bis 4 untere Schichten möglichst locker gestellt, so zwar, dass die Flächen der Steine $1\frac{1}{2}$ Zoll weit auseinander bleiben; die höheren Schichten dürfen näher gerückt sein. Dass um die Feuerfuchse herum aufwärts etwas freier Raum sein muss, versteht sich von selbst, inzwischen genügt es, wenn die obersten Schichten von dem Gewölbe nur 3 bis 4 Zoll abstehen, da das Schwinden der Steine während des Brennens Luft schafft. Das Anwärmen kann, da die eingesetzten Ziegel sehr trocken sind, ziemlich rasch, in 2 bis 3 Tagen geschehen, wobei der ganze Zug des Schornsteins gebraucht werden muss. Wollte man nämlich bei schwachem Abzug anwärmen, so würde sich in den untersten Schichten der Ziegel Feuchtigkeit absetzen, wodurch diese ihre Festigkeit verlören. Durch starken Zug vermindert man diesen Uebelstand. Bezüglich des Brennmaterials ist bei dem Anwärmen Koks klein, trocknes Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Torfklein einem gröberen Material vorzuziehen, weil es eine gleichmässige Steigerung der Hitze erleichtert. Zum Abfeuern ist auch hier wie bei den gewöhnlichen Ziegelöfen, ein flüchtiges, lange Flammen gebendes Material vorzuziehen. Durch einige an verschiedenen Stellen in den Seiten und der Thüre eingemauerte $1\frac{1}{2}$ Zoll weite Thonröhren, welche mit einem Stöpsel verschlossen sind, kann man den Gang des Brennens im Auge behalten. Mit ein

wenig Uebung lässt sich derselbe beurtheilen und regeln. Nach Beendigung des Brandes wird der Schornstein mit dem Schieber 13a geschlossen und damit alle Luftzuführung in den Ofen beseitigt. Ein weiterer Verschluss der Feuerungen ist nicht nöthig, da der Ofen dadurch 5—6 Tage Glühhitze erhält. Zur Abkühlung wird der Schieber 13a allmählig aufgezogen. Während des Winters bleibt der Schieber 13b geschlossen und das Thürchen am Schornstein offen, wodurch man die abziehende Wärme für den Trockenraum gewinnt. Im Sommer kann man die Hitze durch den Schornstein ins Freie lassen. Wie schon bei der Beschreibung des Ofens gesagt ist, werden die Gewölbeöffnungen 7 gebraucht, um die für das Ausnehmen und Einsetzen lästige Wärme rasch zu entfernen. Die dazu gehörigen Schieber 9 werden etwa am 6. Tage nach dem Brennen aufgezogen und damit der Ofen binnen drei Tagen gekühlt. Dadurch ist man in den Stand gesetzt, einen jeden der beiden Oefen binnen 14 Tagen regelmässig zu beschicken, und in dem kleinen Gebäude jährlich gegen 600,000 Backsteine und Dachziegel zu fertigen.

Die *Vorteile* dieser Fabrikationseinrichtung sind: 1) Vollständige Benutzung der Arbeitskräfte. Während die Arbeiter in den Ziegeleien bekanntlich höchst ungleichen Zeitverdienst haben und dadurch das Missgeschick und die üblen Eigenschaften aller Fabrikleute mit fluktuirendem Erwerb theilen, werden solche in den Fabriken, welche nach obiger Methode eingerichtet sind, durch die darin herrschende Gleichmässigkeit der Arbeit an häusliche Ordnung gewöhnt; dass dadurch ein tüchtiges Arbeitspersonal herangezogen wird, ist nicht zu bezweifeln.

2) Die erste Einrichtung der Oefen und Gebäude ist zwar dem Scheine nach etwas theurer, als diejenige nach alter Weise, aber nach Verhältniss der darin zu fertigenden Ziegel dennoch wohlfeiler.

Die neuen Oefen geben gegen die gewöhnlichen alten Ziegelöfen eine Ersparniss von reichlich einem Viertel an Brennmaterial und durch den bei ihnen ermöglichten raschen und ununterbrochenen Gebrauch eine vierfach grössere Leistung, als ihrer Grösse entspricht. Das Gleiche gilt von den Trockenböden, diese müssen wegen ihrer Stellung über den Oefen weit solider gebaut sein, als die einfachen auf ebener Erde stehenden Trockenhütten, leisten aber das vierfache von letzteren.

3) Die eigenthümliche Einrichtung dieser Ziegelöfen gestattet eine vollständige Verbrennung, so dass sie kaum über den dritten Theil Rauch von derjenigen Menge geben, welche aus den gewöhnlichen Oefen entströmt. Die grosse Unzuträglichkeit der in bewohnten Gegenden liegenden Ziegeleien fällt damit fast ganz hinweg.

4) Endlich ist die Einführung der Treppenroste (welche, nebenbei

gesagt, bei den gewöhnlichen Oefen gar nicht thunlich ist) auch die Möglichkeit von weiteren Ersparnissen gegeben, indem man durch sie das wohlfeilere Steinkohlen- und Braunkohlenklein verwenden kann.

Ad. Remelé¹⁾ theilt seine Ansichten über die Ursache der Färbung verschiedener Ziegelsorten mit. Ueber die Verbindungsformen, welchen bestimmte Sorten gebrannter Ziegelsteine ihre Färbung verdanken, sind bei den Keramologen von Alters her irrige Ansichten verbreitet. So hat man namentlich geglaubt, dass die weissen oder gelblichen Mauerziegel nur unter dem Einflusse reducirender Vorgänge entstehen könnten, welche das Eisenoxyd in Oxydul überführen, obschon doch letzteres mit anderen Basen zusammen gefärbte kiesel-saure Verbindungen in weit grösserer Zahl und mit intensiveren Nüancen liefert als das Eisenoxyd; man vermuthete, dass die aus schwefelhaltigen Brennstoffen entwickelte schweflige Säure ein wesentliches Agens bei jener vermeintlichen Desoxydation sei, obgleich bei den hohen Hitzegraden der Ziegelbrennöfen die schweflige Säure niemals reducirend zu wirken vermag, sondern umgekehrt die Schwefelsäure, die etwa in den Thonen vorhanden ist, Eisenoxydul zu Sesquioxyd oxydiren oder selbst, bei ihrer Trennung von den Basen, durch den blossen Einfluss der Hitze in Sauerstoff und schweflige Säure zerfallen könnte. Andererseits behaupten manche Ziegelfabrikanten, dass der Uebergang der weissen Steine in grüne Klinker mit einer vom Eisenoxydul bewirkten Sauerstoffaufnahme und daher einer Vermehrung des absoluten Gewichtes verbunden sei. Nach den Versuchen, welche der Verf. über diesen Gegenstand angestellt hat, hat man in beiden Fällen das thatsächliche Verhältniss auf den Kopf gestellt, indem die weissen Steine blos Eisenoxyd, die grünen Klinker dagegen eine bedeutende Menge Eisenoxydul einschliessen; letztere müssen also ein kleineres absolutes Gewicht besitzen, als in dem Moment, wo sie das Stadium der weissen Steine erreicht hatten; und nur ihr Volumgewicht in ganzen Stücken ist grösser geworden, da in Folge der beginnenden Schmelzung die meisten Poren ausgefüllt sind. Bei Untersuchung der angeregten Fragen kam es hauptsächlich auf die Ermittlung der Menge und des Oxydationsgrades des Eisens an, da dieses Metall fast allein die Färbungen wesentlich bedingt und ihr Vorhandensein überhaupt an die Existenz desselben geknüpft ist; der Bestimmung etwa anwesenden Eisenoxyduls musste somit die meiste Aufmerksamkeit zugewendet werden. Diese Bestimmung stiess insofern auf Schwierigkeiten, als etwas scharf gebrannte Ziegel die

1) Ad. Remelé, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1868 p. 155; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 388; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1387; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 325.

widerstandsfähigsten unter allen zusammengesetzten kieseligen Substanzen sind; im zugeachmolzenen Rohr, nach Al. Mitscherlich's Methode, wird durch Schwefelsäure auch bei 8—10stündigem Erhitzen auf 350° C. nicht einmal die Farbe des feinen Ziegelpulvers merklich verändert. Dagegen lässt sich durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure eine völlige Zersetzung herbeiführen und in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit sodann das Eisenoxydul durch übermangansaures Kali bestimmen; durch zahlreiche Controlversuche hat der Verf. sich überzeugt, dass reine (arsenfreie) Flusssäure in verdünnten Lösungen auf die Einwirkung der titrirten Probenflüssigkeit keinen störenden Einfluss ausübt. Zur Untersuchung kamen zunächst zwei Ziegelsorten aus dem Ziegelwerke von Oppenheim bei Rüdersdorf (aus Diluvialthon des Stienitz-Sees mit Sandzusatz erzeugt) und zwei andere aus der Anlage von Kunheim zu Freienwalde a. d. O. (aus Septarienthon und beigemischtem Sand bereitet). Die äusseren Merkmale der Steine und die Gesammten des Eisens als Oxyd sind in Folgendem zusammengestellt:

Rüdersdorfer Steine. Nr. 1. Mattroth, mit etwas entschiedener rothem Kern; nur mässig hart; bei starker Rothgluth erbrannt; 3,78 Proc. Eisenoxyd.

Nr. 2. Gelblich weiss, mit schwach röthlichem Kern; klinkerartig, härter und fester als Nr. 1; bei einer namhaft höhern, der Weissgluth sich nähernden Temperatur erzeugt; 4,26 Proc. Eisenoxyd.

Freienwalder Steine. Nr. 3. Lebhaft roth; mässig hart und fest; bei starker Rothgluth dargestellt; 3,79 Proc. Eisenoxyd.

Nr. 4. Dunkler roth, compacter und von grösserer Härte als Nr. 3; bei einer der Weissgluth nahe liegenden Hitze erhalten; 4,28 Proc. Eisenoxyd.

Bei sämmtlichen Steinen, auch dem weissen, ergab sich eine so schwache Reaktion auf Eisenoxydul, dass daraus mit Sicherheit nicht einmal auf Spuren dieses Körpers geschlossen werden konnte. Es folgt aus diesen Daten: 1. dass eine verhältnissmässig kleine Quantität Eisenoxyd genügt, um Ziegel stark roth zu färben; 2. dass bei vollkommen gleichem Eisenoxydgehalt gewisse Steinsorten bis in die Nähe der Weissgluth roth bleiben, während andere sich weiss brennen und dennoch eisenoxydulfrei sich erhalten. Der letztere Unterschied hat seinen Grund lediglich in einem verschiedenen Kalkgehalt der Rohmaterialien: der Thon vom Stienitz-See enthält 8,69 Proc., der von Freienwalde dagegen nur 2,47 Proc. Kalk, während die in beiden Fällen gefundenen kleineren Mengen Magnesia und Alkalien einander ziemlich gleich sind. Die Kalkerde wirkt in den an dieser Base reicheren Ziegelmassen bei sehr starker Hitze aufschliessend auf das Eisenoxyd, so dass letzteres in ein mehrbasisches weisses Silicat ein-

geht. Eine Bildung von Eisenoxyd-Kalk kann schon wegen des grossen Kieselsäureüberschusses nicht angenommen werden; zudem sind die reinen Verbindungen dieser Art rothbraun. Was die Magnesia anbelangt, deren Menge übrigens gewöhnlich gering ist, so scheint sie hier eine mehr passive Rolle zu spielen. Nach den Erfahrungen vieler Ziegelbrenner werden weisse Steine in dem Falle leichter gewonnen, wo zufällig der Rauch sich angesetzt hat oder hineingeschlagen ist; dies rührt her von einer grössern örtlichen Temperatursteigerung, die durch eine innigere Berührung mit Brennstoff veranlasst wird. Geht ein kalkarmer Stein aus dem Stadium des Hellrothen in das des Dunkelrothen über, so findet nur eine Aenderung im physikalischen Zustande des freien Eisenoxyds statt, welches die färbende Substanz in allen rothen Ziegeln ist.

Was den Ringofen¹⁾ und seine Erfindung betrifft, so weist F. Michell²⁾ (technischer Director der Actienziegelei in München) nach, dass Baumeister F. Hoffmann in Berlin nicht der Erfinder der Ringöfen und des denselben zu Grunde liegenden Heizungsprincips ist, wol aber ihm das Verdienst gebühre, die continuirlichen Ziegelöfen durch seine Ringöfen überall bekannt gemacht und eingeführt zu haben. Nach Michell's Ansicht haften den Ringöfen hauptsächlich folgende Mängel an: 1. Dass es schwer hält, gleichmässig gebrannte Waare zu erzielen, weil der Zug, also die Hitze, stets nach dem innern Cirkel drängt, um naturgemäss auf dem kürzesten Wege zum Abzug zu gelangen. In neuerer Zeit schlägt Hoffmann mitunter vor, die Oefen nicht kreisrund, sondern oval zu bauen, wodurch einigermaassen diesem Uebelstand abgeholfen wird. 2. Die enormen Anlagekosten machen es unbemittelten Ziegeln vorweg unmöglich, sich solche Oefen anzuschaffen, während auch der bemittelte Ziegeleibesitzer sein Anlagecapital damit in einer Weise erhöht, dass Zinsen und Amortisation den durch das continuirliche System an Brennmaterial erzielten Gewinn bedenklich schmälern.

R., J. und L. Bodmer³⁾ (in Newport) liessen sich (für England) Verbesserungen an hydraulischen Ziegelpressen patentiren, hinsichtlich deren auf die Abhandlung verwiesen sei.

R. Klette⁴⁾ (in Holzminden) giebt eine ausführliche Beschreibung der Fabrikation von Kalkziegeln⁵⁾ und der dazu er-

1) Jahresbericht 1862 p. 377; 1863 p. 428; 1864 p. 355; 1867 p. 367.

2) F. Michell, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 30; Polyt. Centralbl. 1868 p. 901; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 188.

3) R., J. u. L. Bodmer, Mechanic's Magazine 1868 Oct. p. 329; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1542.

4) R. Klette, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 153.

5) Jahresbericht 1866 p. 336.

forderlichen Pressen. O. Wagner¹⁾ (in Cochem) stellt Kalkziegel aus Kalk und Koks- oder Steinkohlenasche dar.

Vor zwei Jahren hat H. Caron²⁾ auf den grossen Nutzen hingewiesen, welchen die Verwendung der Magnesia als feuerfeste Substanz in der Metallurgie³⁾ erfahren würde, wenn ihr Preis nicht so hoch stände. Seitdem ist die Sachlage eine günstigere geworden. Der Siemens'sche Ofen und das Martin'sche Verfahren der Gussstahlbereitung⁴⁾ erheischen unerbittlich die Anwendung der feuerfesten Backsteine, welches auch deren Preis sein mag. Auch ist der Magnesit jetzt ausserordentlich billig zu beziehen. Der Preis würde noch mehr verringert werden können, wenn das Mineral vor der Versendung calcinirt würde, was weniger Hitze erfordert als das Brennen des Kalks und wobei es mehr als die Hälfte an Gewicht verliert. Caron⁵⁾ theilt daher im Nachstehenden seine Verfahrungsarten, die Theilchen der Magnesia zum Zusammenhaften zu bringen, mit. Er hofft, dass dieselben von den Chemikern zur Herstellung feuerfester Gefässe von allen Formen, von den Physikern zur Erlangung von Stiften für die Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas (siehe *Lampen*) und von den Industriellen zum Ersatz der für gewisse Heizungsverfahren nicht mehr genügenden feuerfesten Ziegel benutzt werden können.

Die Magnesia, welche der Verf. bis jetzt anwandte, stammte von der Insel Euböa, wo sie in Verbindung mit Kohlensäure als Magnesit ein weisses, sehr dichtes und ziemlich hartes Mineral in beträchtlicher Menge bildet. Dieses Carbonat enthält nur Spuren von Kalk, Kieselsäure und Eisen; es ist jedoch zuweilen mit einem serpentinartigen Mineral und mit breiten Tafeln von Kieselsäure durchzogen, welche die Unschmelzbarkeit der Substanz verringern und dieselbe besonders für die Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas ungeeignet machen würden, wenn man versäumte, sie zu entfernen. Diese Tafeln sind übrigens sehr kenntlich und werden selbst bei der Fabrikation im Grossen leicht abgesondert werden können. Was die feuerfesten Ziegel anbetrifft, so würde die Gegenwart einer kleinen Menge dieser fremdartigen Körper hier unter dem Einfluss der stärksten Hitze höchstens zu einer

1) O. Wagner, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 91; Polyt. Centralblatt 1868 p. 452.

2) Jahresbericht 1866 p. 56 u. 336.

3) Vergl. ferner die Vorschläge von H. Schwarz (Jahresbericht 1862 p. 287; 1867 p. 253) und v. Hauer (Jahresbericht 1867 p. 389).

4) Jahresbericht 1868 p. 89.

5) H. Caron, Compt. rend. LXVI p. 839; Monit. scientif. 1868 p. 613; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 110; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 247; Polyt. Centralbl. 1868 p. 824; Polyt. Notizbl. 1868 p. 209; Leipziger Blätter 1868 p. 249; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 234.

schwachen Verglasung Anlass geben, was keinen ernstlichen Uebelstand bilden würde.

Es ist anzurathen, den Magnesit vor dem Pulvern bei der zur Austreibung der Kohlensäure nöthigen und ausreichenden Temperatur zu brennen; die Masse wird dadurch sehr mürbe und ist nacher leichter zu pulverisiren. Es ist dann möglich, den Serpentin und die Kieselsäure abzuscheiden, da diese unter dem Einflusse der Hitze ihren festen Zusammenhang nicht verlieren. Diese erste Behandlung gestattet noch nicht, die Magnesia zu agglomeriren, und wenn man auch diese Schwierigkeit als überwunden voraussetzt, so würde doch der nachherige Einfluss einer Hitze, die stärker wäre als diejenige des ersten Brennens, Risse und Gestaltveränderungen hervorbringen, welche die directe Anwendung dieser Substanz verbieten. Es ist also unerlässlich, die Magnesia, bevor man sie formt, erst noch einer sehr starken, derjenigen, welche sie später auszuhalten haben wird, wenigstens gleichkommenden Hitze auszusetzen. So calcinirt, ist die Magnesia noch nicht plastisch; ihr Ansehen ist sandig, und durch Zusammendrücken erlangt sie keine Cohäsion; erst die Vermischung mit weniger stark calcinirter Magnesia ertheilt ihr diese Eigenschaft. (Die von der letzteren zuzusetzende Menge variirt mit dem Grade der Calcination der beiden Magnesiaarten; sie beträgt etwa $\frac{1}{6}$ vom Gewicht derjenigen, welche der stärksten Hitze, der Schmelzhitze des Stahls, ausgesetzt gewesen ist. Man muss natürlich von der weniger stark geblühten Magnesia, welche nur dazu dient, das Zusammenhaften der Theile zu vermitteln, so wenig als möglich nehmen.) Die Mischung wird mit 10 bis 15 Proc. ihres Gewichts an Wasser befeuchtet und dann in gusseisernen Formen stark comprimirt, ähnlich wie es bei der Anfertigung der Kohlenbriquettes geschieht. Der durch diese Operation erzeugte Ziegel erhärtet beim Trocknen an der Luft und wird noch fester, wenn man ihn darauf zum Rothglühen erhitzt. Dem Ansehen nach würde dieses Verfahren auch zur Anfertigung grosser Tiegel anwendbar sein, indem man nur Formen von der geeigneten Gestalt benutzte; aber die Compression ist bei grossen Massen schwierig, und dies ist auch der Fall, wenn die Form eine grosse Oberfläche hat, weil die Magnesia der Wand derselben stark adhärirt. Obschon es dem Verf. gelang, mittelst dieses Verfahrens kleine Tiegel für das Laboratorium herzustellen, hält er dasselbe doch nicht für anwendbar, um grosse Tiegel, wie sie zum Schmelzen des Stahls erforderlich sind, anzufertigen. In diesem und auch noch in anderen Fällen ist es vorzuziehen, die Magnesia auf nassem Wege zu agglomeriren.

Um der Magnesia eine Art von Plasticität zu ertheilen, benutzt Caron die Eigenschaft derselben, dass sie, stark geblüht und dann angefeuchtet, beim Trocknen erhärtet. Dieses Verhalten beruht wahr-

scheinlich auf einer chemischen Verbindung mit Wasser, welche von keiner merklichen Temperaturerhöhung begleitet wird. Der Verf. hat beobachtet, dass die Magnesia, nachdem sie auf diese Art erhärtet ist, das aufgenommene Wasser erst bei höherer Temperatur wieder abgibt; das Glühen hebt dann nicht nur ihren Zusammenhang nicht wieder auf, sondern ertheilt ihr im Gegentheil eine Härte und eine Festigkeit, welche derjenigen der gewöhnlichen Tiegel nach dem Brennen vergleichbar ist. Behufs der Fabrikation von Magnesiatiegeln braucht man also nur geglühte Magnesia anzufeuchten, sie in die Formen zu bringen, zu trocknen und dann zu brennen. Die Bekleidung der inneren Wände der Gussstahlöfen stellt man ebenfalls aus mit Wasser angefeuchteter calcinirter Magnesia her, indem man dieselben in angemessener Dicke damit überzieht; dieser Ueberzug wird bei der Benutzung des Ofens von selbst gebrannt, ohne dass es deshalb besonderer Vorsichtsmaassregeln bedarf. Es kommt jedoch zuweilen vor, dass, sei es weil die Magnesia zu viel oder zu wenig Wasser aufgenommen hat oder weil sie kieselige Stoffe enthält, die aus ihr verfertigten Gefässe vor oder nach dem Brennen nicht ganz die wünschenswerthe Festigkeit besitzen; sie müssen dann, um diese zu erlangen, einfach mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Borsäure in Wasser befeuchtet, getrocknet und darauf wie zuvor gebrannt werden. Diese Behandlung macht die Magnesia nicht schmelzbarer, sondern bewirkt nur, dass die Theilchen derselben unter einander fester zusammenhängen.

Die reine, stark calcinirte und fein pulverisirte Magnesia kann auch im Zustande von Schlicker benutzt werden und wird in dieser Form sowol die feinsten und durchscheinendsten Tiegel als auch die reinsten und complicirtesten Abdrücke liefern. Der Verf. ist überzeugt, dass diese Erde, ungeachtet der Schwierigkeit ihres Formens in Vergleich mit der Porcellanmasse, auch in der Poterie mit Vortheil angewendet wird. (Die Angabe Caron's Verfahrens zur Anfertigung von Magnesastiften für die Beleuchtung mit Hydro-Oxygengas siehe unter *Beleuchtung*.) Auch Tessié du Motay und Maréchal¹⁾ veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Versuche, die Magnesia als feuerfeste Substanz zu verwenden.

1) Tessié du Motay und Maréchal, Bull. de la soc. chim. 1868 X p. 318; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1466.

C. Kalk, Mörtel und Gyps.

Wir bringen die Fortsetzung und das Ende des Berichtes¹⁾ der Herren G. Wunder, Herbrig und Coultitz über den Kalkwerkbetrieb Sachsens²⁾. Die auf den verschiedenen Kalkwerken übliche Ruthe, nach welcher man das Volumen des Kalksteines misst, hat sehr verschiedene Dimensionen. Während auf den fiskalischen Werken durchgängig die Ruthe à 54 Kubikellen = $(6 \times 6 \times 1\frac{1}{2})$ als Einheit dient, rechnet man z. B. in Oelsnitz nach Ruthen von $13\frac{1}{2}$, in Weinböhl bei Meissen nach solchen von 324 Kubikellen; in dem Vorstehenden ist aber unter einer Ruthe immer diejenige à 54 Kubikellen zu verstehen. Das Gewicht einer Ruthe Kalksteine schwankt nur innerhalb ziemlich enger Grenzen, sofern die Ruthen normal (nicht zu lose) gesetzt sind und der Stein an der Luft gehörig abgetrocknet, also „lufttrocken“ geworden ist; nach mehrfachen Wägungen kann das Gewicht einer normal gesetzten Ruthe lufttrocknen Kalksteins à 54 Kubikellen in runder Zahl etwa = 300—330 Ctr. angenommen werden. Das wirkliche spec. Gewicht des nicht dolomitischen Kalksteines variirt zwar, wie zahlreiche Versuche ergaben, zwischen 2,7 bis 3,8, das des dolomitischen zwischen 2,8 und 3,0 und dürften somit grössere Schwankungen im Gewicht einer Ruthe erwartet werden, allein das hier in Betracht kommende scheinbare spec. Gewicht (also das spec. Gewicht des Kalksteines mit luftgefüllten Poren) des lufttrocknen dolomitischen wie nicht dolomitischen Steines ward bei ebenfalls sehr zahlreichen Versuchen sehr nahe = 2,7 gefunden; nur der Plänerkalkstein erwies sich leichter. Das Gewicht eines Kalksteinblocks, dessen Volum gleich dem einer Ruthe à 54 Kubikellen, würde, bei einem scheinbar spec. Gewicht des Steines = 2,7, 530 Ctr. betragen müssen. Da nun aber das Gewicht

1) Jahresbericht 1867 p. 391. (Eine eingehende Besprechung des Werkes: Der Kalkwerkbetrieb Sachsens etc. v. G. Wunder, A. Herbrig und A. Eulitz ist nachzulesen im Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. von Türschmiedt, Berlin 1868 p. 206—208.)

2) Deutsche Industriezeit. 1867 p. 506.

einer normal gesetzten Ruthe geschlagenen Kalksteins ca. 330 Ctr. beträgt, so ergibt sich, dass bei normalem Einsetzen der Kalksteine in Ruthen (und bei dem üblichen Format des geschlagenen Steines) die Summe der Zwischenräume zwischen den Steinen ca. $\frac{3}{8}$, die wirkliche Steinmasse aber ca. $\frac{5}{8}$ vom gesammten Volum beträgt.

Relativ grössere Schwankungen als im Gewicht einer Ruthe Kalksteine stellen sich im Scheffelgewicht des gebrannten Kalkes heraus und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen. 1. Das Scheffelgewicht schwankt, wenn die Grösse der zu messenden Kalkstücke variirt. — 2. Der Kalk wird gehaut gemessen und der übliche Haufen ist in den verschiedenen Gegenden verschieden gross. — 3. Der Kalkstein schwindet beim Brennen verschieden stark je nach der Natur des Steines und der Art der Oefen, in denen er gebrannt wird, und infolge dessen variirt das scheinbare spec. Gewicht des gebrannten Kalkes. — Bezüglich des Einflusses der Grösse der Kalkstücke auf das Scheffelgewicht ist zu bemerken, dass Kalk von übrigens ganz gleicher Qualität ein grösseres Scheffelgewicht ergibt, wenn man nur kleine Stücken misst, als wenn man nur grosse Stücken von etwa gleichem Format misst, da in letzterm Fall in dem Kalkmaasse grössere, unausgefüllte Zwischenräume bleiben. Ein noch grösseres Scheffelgewicht muss resultiren, wenn man groben und klaren Kalk gemischt misst und zwar das grösste dann, wenn grob und klar in solchem Verhältnisse gemischt werden, dass der klare eben ausreicht, um die Zwischenräume zwischen den grossen Stücken auszufüllen; so wog z. B. ein gehaut gemessener Scheffel in Pfunden:

	Stückkalk	klarer Kalk	gemischter Kalk
Kalk vom Fürstenberg	252	273	296
Kalk von Niederrabenstein . . .	203	238	272
Kalk aus dem Voigtlande und der Gegend von Wildenfels, Mittel .	167	187	196

In welcher Weise das Scheffelgewicht durch die verschiedene Grösse des üblichen Haufens, den man in verschiedenen Gegenden beim Kalkverkauf auf das Scheffelmaass giebt, beeinflusst werden kann, ergibt sich daraus, dass ein Scheffel gemischter Kalk wog:

Auf dem Fürstenberge:

gehaut	296 Pfd.
gestrichen	216 „
Haufen	80 Pfd. = 37 Proc. vom gestrichenen Scheffel.

In Clanschwitz bei Ostrau:

gehaut	199 Pfd.
gestrichen	178 „
	21 Pfd. = 11,8 Proc. vom gestrichenen Scheffel.

Diese Differenzen können, da in beiden Fällen gemischter Kalk gewogen war, nur durch den dritten angeführten Umstand, nämlich durch die verschiedenen scheinbaren spec. Gewichte der Kalkstücken bedingt sein. Direkte Bestimmungen des scheinbaren spec. Gewichtes frisch gebrannter und vollkommen durchgebrannter Kalkstücken ergaben folgende Zahlen:

Scheinbares spec. Gewicht gebrannten Kalkes.

		Mittel.
Kalk vom Fürstenberg (Glimmerschieferkalk, im Harzer Ofen gebrannt)	1,75—1,88	1,80
Kalk von Pulsitz bei Ostrau (Zechsteindolomit, im Schnelleröfen gebrannt)	1,30—1,47	1,38
Kalk von Niederrabenstein (Thonschiefer-Kalk, im Rüderadorfer Ofen gebrannt)	1,48—1,53	1,50

Die Ursache der Differenzen im spec. Gewicht verschiedener Kalksorten liegt darin, dass diejenigen Kalksteine, welche während des Brennens einem höhern Hitzegrad ausgesetzt werden, im Ofen eine grössere Volumverminderung erleiden, in höhern Grad schwinden und somit, da das spec. Gewicht des Steines wenig variirt, einen dichtern und schwerern Kalk liefern. Man nimmt in der Regel an, dass die Volumverminderung des Kalksteines beim Brennen 10—20 Proc. vom ursprünglichen Volum betrage, doch sind diese Grenzen zu eng gezogen. Der Zechsteindolomit schwindet bei der gewöhnlichen Art, ihn zu brennen, in jedem Fall weniger; in den Ostrauer Schnelleröfen scheint er gar nicht zu schwinden, zum Theil sogar eine geringe Zunahme des Volums zu erfahren.

Die Qualität des gebrannten Kalkes hängt ohne Zweifel in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung des zum Brennen verwendeten Steines ab und man kann auf Grund der Analyse des Steines die procentische Zusammensetzung des gebrannten Produkts wenigstens annähernd berechnen. Es ist aber der Kalkgehalt des gebrannten Produkts keineswegs dem Kalkgehalte des verwendeten Steines proportional. Da nämlich die dolomitischen Kalksteine beim Brennen nicht nur die an den Kalk, sondern auch die an die Magnesia gebundene Kohlensäure verlieren und somit einen grössern Gewichtsverlust erleiden, so kann ein dolomitischer Kalkstein, der an Kalk ärmer ist als ein nicht dolomitischer, beim Brennen ein an Kalk reicheres Produkt liefern als der letztere. Man würde indessen einen entschiedenen Fehler begehen, wollte man annehmen, der Werth eines Scheffels der verschiedenen Kalksorten sei proportional dem procentalen Kalkgehalte des gebrannten Produkts und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen: 1. Das Scheffelgewicht der verschiedenen Kalksorten variirt bedeutend. 2. Die neben dem Kalk vorhandenen, fremdartigen Bestandtheile beeinträchtigen die Güte des Kalkes in sehr

verschiedener Weise. 3. Je nach der Methode des Brennens, insbesondere je nachdem der zu brennende Stein mit dem Brennmaterial geschichtet wird oder nicht, resultirt Kalk von verschiedener Güte. Innerhalb welcher Grenzen das Scheffelgewicht schwanken kann, ist schon besprochen worden. Kennt man das Scheffelgewicht des Kalkes, so kann man allerdings mit Hilfe der procentalen Zusammensetzung berechnen, wie viel Pfunde chemisch reiner Kalk in einem Scheffel enthalten sind; aber bei dieser Werthbeurtheilung ist den schädlichen Einflüssen fremder Bestandtheile und den sonstigen Qualitätsvermindierungen, die der Kalk beim Brennen erleiden kann, nicht Rechnung getragen. Ein Eisengehalt beeinträchtigt die weisse Farbe des gebrannten Produkts. Ein Magnesiagehalt dürfte für die meisten Verwendungen des Kalkes nutzlos, nicht aber geradezu nachtheilig sein. Ein Gehalt an unlöslichen Substanzen hingegen, namentlich wenn dieselben aus Sand oder Thon, weniger wenn sie aus Glimmer bestehen, bewirkt leicht, dass ein entsprechender Theil des vorhandenen Kalkes beim Brennen in basisches Silicat übergeführt wird, welcher Theil dann beim Löschen des Kalkes nicht in Hydrat verwandelt wird, also unwirksam gemacht ist, so dass demnach der Sand und der Thon für die meisten Verwendungen die der Kalk erfährt, nicht nur als nutzlose, sondern als direkt nachtheilig wirkende Bestandtheile anzusehen sind. — Von wesentlichem Einfluss auf die Qualität des gebrannten Kalkes ist endlich die verschiedene Art des Brennens. In den Schneller- oder Schüttöfen kommt der zu brennende Stein in unmittelbare Berührung mit dem Brennmaterial und muss dieser Umstand namentlich dann einen nachtheiligen Einfluss auf die Qualität des Kalkes ausüben, wenn man die Brennmaterialrückstände aus dem gebrannten Produkte nicht entfernt und ein schlechtes, sehr aschereiches Brennmaterial verwendet. So kann man wol annehmen, dass die Brennmaterialrückstände, welche dem in den Ostrauer Schnelleröfen gebrannten Kalk beigemengt bleiben, durchschnittlich mindestens $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des angewandten Koks und $\frac{1}{4}$ vom Gewicht der angewendeten Kohlen betragen und dass der Kalkmenge die pro Ruthe Steine (à 54 Kubikellen) in den Ostrauer Kalköfen resultirt, je nachdem das Brennen mit Koks oder Kohle geschieht, wenigstens 7—20 Ctr. und im Mittel wenigstens 13—14 Ctr. Brennmaterialrückstände beigemengt sind. Nun zieht man zwar an manchen Orten den in Schnelleröfen gebrannten Kalk über Roste, durch welche die Brennmaterialasche zugleich mit dem klar gewordenen Kalk hindurch fällt, so dass eine mehr oder minder vollkommene Absonderung derselben von dem Stückkalk erfolgt; aber nicht immer wird hierdurch der Nachtheil, den die Berührung des Brennmaterials mit dem Kalk verursacht, vollkommen beseitigt. Bisweilen nämlich wird die an Kieselsäure reiche Brenn-

materialasche theilweise durch den Kalk verschlackt, schmilzt mit dem letztern zusammen oder bewirkt, dass sich einzelne Kalkstücke mit einer glasurähnlichen Decke überziehen (Bildung von Schlacke oder Schmelz). Infolge dessen löscht sich der Kalk natürlich schwerer und unvollständiger, und wirkt somit die Brennmaterialasche in ähnlicher Weise nachtheilig, wie ein ursprünglicher Sand- oder Thongehalt des Kalksteines. Diese Uebelstände müssen beim Brennen des Kalks in Schnelleröfen nicht nothwendiger Weise eintreten; sie werden vielmehr hauptsächlich dann bemerkbar, wenn zur Zeit des grössten Consums infolge sehr flotten Betriebs die Regulirung des Feuers nicht sorgfältig gehandhabt wird oder wenn Witterung und Windrichtung störend auf den Ofengang einwirken. Selbstverständlich lässt sich der Grad, in welchem auf diese Weise die Güte des Kalkes beeinträchtigt wird, im Allgemeinen nicht beziffern. Erwägt man noch, dass die Qualität des auf einem und demselben Werk verwendeten Steines nicht selten variirt und dass man oft einen bessern Stein in Öfen mit grosser Flamme, einen geringern in Schnelleröfen brennt und dass man, je nachdem der Absatz langsamer oder flotter ist, das Aushalten von Stein schlechter Qualität mehr oder minder sorgfältig bewirkt, so ist einleuchtend, dass der Werth der von den verschiedenen Kalkwerken in den Handel gebrachten Produkte unmöglich auf Grund der Analyse der verwendeten Kalksteine genau beziffert werden kann, und sei daher ausdrücklich davor gewarnt, dass man das Produkt eines Kalkwerkes etwa deshalb für geringwerthiger halte, weil der von diesem Kalkwerk verwendete Stein nach den Analysen etwa ein oder einige Procente Kalk weniger enthält. Endlich ist noch in Betracht zu ziehen, dass der Kalk sehr mannigfache Verwendungen erfährt und ein und dieselbe Kalksorte zu den verschiedenen Zwecken in sehr verschiedenem Grad tauglich sein kann. So kann eine Beimengung von Silicaten, welche die Güte des Kalkes im Allgemeinen beeinträchtigt, den Kalk zur Bereitung von hydraulischem Mörtel und Cement ganz vorzüglich qualificiren. So macht ferner ein Eisengehalt den Kalk leicht grau oder gelb und beeinträchtigt somit die Verwendbarkeit des letztern zum Abputzen der Häuser, zum Weissen etc. Soll aber der Kalk zum Düngen verwendet werden, so schadet ein geringer Eisengehalt durchaus nichts, und soll der Kalk etwa als Zuschlag im Hohofen dienen, so kann ein Eisengehalt nach Befinden sogar gern gesehen werden. Aehnlich verhält es sich mit dem Magnesiagehalt des Kalkes. Zu manchen chemischen Zwecken, z. B. zur Sodafabrikation, ist ein Kalk, der nur wenige Procente Magnesia enthält, durchaus untauglich. Ein Magnesiagehalt bewirkt, dass der Kalk beim Löschen oder Einsumpfen eine geringe Ausbeute und mit Wasser einen weniger fetten und speckigen Brei, vielmehr einen „magern“ Brei giebt, welcher, wenn

er zur Mörtelbereitung dienen soll, nur einen geringeren Sandznsatz verträgt, daher er zu letzterm Zweck weniger gern verwendet wird. Doch soll, wie neuere Versuche mehrfach ergeben haben, ein Magnesia-gehalt im Kalk die hydraulischen Eigenschaften des Mörtels vermehren, und ein magnesiabaltiger (dolomitischer) Kalk daher zur Herstellung von Wasserbauten sich besonders qualificiren. — Zu metallurgischen Zwecken wird bald ein dolomitischer, bald ein magnesiafreier Kalk vorgezogen, je nachdem man mehr oder minder strengflüssige Schlacken erzielen will.

Nach den Angaben von G. Lunge¹⁾ kommt im englischen Handel unter dem Namen *Pearl hardening*²⁾ ein Artikel vor, welcher in bedeutender Menge von Papierfabrikanten als Zusatz zu Ganzzeug gebraucht wird. Auch in Deutschland ist ein ähnlicher Artikel als „Annalin“³⁾ verbreitet; der hohe Preis, welchen beide Artikel behaupten, scheint zu beweisen, dass dieser Stoff doch den Papierfabrikanten zusagen muss. Es ist bekanntlich schwefelsaurer Kalk in einem eigenthümlichen Zustand von Krystallisation, mineralogisch identisch mit Gyps, aber doch in keiner Weise durch natürlichen Gyps ersetzbar. Das *Pearl hardening* wird in der, wenn nicht einzigen, doch jedenfalls grössten englischen Fabrik in folgender Weise dargestellt. Die Fabrik ist eine der grössten Sodafabriken Englands und hat, da sie ihr Glaubersalz in offenen Flammöfen calcinirt, eine ungeheure Menge schwacher, zur Chlorentwicklung untauglicher Salzsäure als Nebenprodukt. Aehnlich vielen anderen Fabriken in gleicher Lage verwendet sie dieselbe zur Herstellung von Natronbicarbonat; aber während alle anderen Fabriken die dabei abfallende Chlorcalciumlösung fortlaufen lassen, wird sie hier mit Schwefelsäure gefällt und das *Pearl hardening* als Handelsprodukt gewonnen. Im Einzelnen ist das Verfahren wie folgt. Die verdünnte Säure aus den für die Calciniröfen dienenden Condensationsthürmen fliesst direkt in Cisternen, wo sie auf Kalkstein einwirkt und Kohlensäure entbindet. Auf ihrem Weg, noch bevor sie in die Kalksteincisternen gelangt, wird sie noch weiter verdünnt durch das Einfließen der Waschwässer vom Gyps aus der spätern Operation, welche mit Kalk und Gyps gesättigt sind, was aber natürlich hier nichts schadet. Die Kalksteincisternen sind cylinderförmig und im Boden versenkt nach Art von sehr grossen Brunnen. Ihr Mauerwerk ist inwendig mit Asphalt überzogen und von aussen mit

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 391; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1402; Polyt. Notizbl. 1868 p. 315; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 396.

2) Nach einer früheren Angabe — Jahresbericht 1861 p. 609 — wäre *Pearl hardening* kieselsaurer Kalk.

3) Vergl. Fr. Varrentrapp's Mittheilungen über die Anwendung und Darstellung des Annalines im Jahresbericht 1862 p. 622.

einem dicken Lehmschlag umzogen, so dass sie ganz flüssigkeitsdicht sind. Oben sind sie dicht geschlossen, bis auf ein Mannloch, ein Gasrohr zum Entweichen der Kohlensäure und Ein- und Abflussröhren für Flüssigkeiten. Die verdünnte Salzsäure fliesst continuirlich unten ein und oben fliesst die Chlorcalciumlösung ebenso continuirlich ab. Sie enthält noch ein wenig freie Salzsäure und wird deshalb zunächst nach einem Behälter geleitet, wo man sie durch Aetzkalk (Abfall von der Chlorkalkfabrikation) vollständig neutralisirt. Ein kleiner Ueberschuss von Kalk schadet durchaus nichts. Die Flüssigkeit wird, trübe wie sie ist, durch eine eiserne Druckpumpe nach einem hoch gelegenen Behälter gepresst und dort der Abklärung durch Ruhe überlassen. Die klare Lauge von Chlorcalcium wird dann in ein grosses viereckiges, mit Guttapercha ausgekleidetes Holzgefäss gelassen und auf 1,075 spec. Gew. gebracht. Ihr Volum wird genau gemessen und dann eine vollkommen äquivalente Menge von Schwefelsäure aus einem Maassgefäss hereinlaufen gelassen. Die Stärke dieser Säure nimmt man nicht höher als 1,230 spec. Gewicht. Der Gyps scheidet sich sofort aus und man lässt nach gutem Umrühren die ganze Mischung durch ein am Boden des Gefässes angebrachtes Zapfenloch in die direkt darunter stehenden Filter ablaufen. Die Filter sind längliche viereckige Holzkästen, mit Guttapercha ausgeschlagen, und haben einen von beiden Seiten nach der Mitte zu sich absenkenden Boden (Bootform). In gewissen Zwischenräumen liegen darauf dreieckige Stücke Holz, deren Oberseite bis an den senkrechten Theil des Kastens reicht; sie dienen als Träger für der Länge des Kastens nach liegende Latten von Zolldicke, welche durch Guttaperchastreifen von $\frac{1}{4}$ Zoll in gleichmässiger Entfernung von einander gehalten werden. So entsteht also ein Rost mit Stäben von 1 Zoll Breite und $\frac{1}{4}$ Zoll Oeffnung. Ueber denselben wird ein Baumwollentuch glatt aufgelegt und an den Kanten herum durch starke Holzleisten niedergedrückt. Die Stärke der Guttapercha, mit der sowol diese als die anderen vorkommenden Gefässe ausgekleidet sind, beträgt etwa $\frac{1}{4}$ Zoll. Diese Filter arbeiten sehr gut; sie verstopfen sich nicht leicht und lassen nur selten eine Reinigung nothwendig werden. Die Flüssigkeit läuft aus ihnen in dickem Strahl durch ein Rohr von Guttapercha ab und in zwei Stunden sind sie hinreichend getrocknet. Man wäscht dann den Niederschlag mit klarem, filtrirtem Kalkwasser drei Stunden lang aus. Dabei benutzt man eine einfache Vorrichtung von Holz, um es über den Niederschlag zu vertheilen, rührt diesen aber nicht auf, sondern lässt es einfach durchlaufen. Wie oben erwähnt, wird dieses Waschwasser der schwachen Salzsäure beigemischt, bevor sie in die Kalksteincisternen fliesst. Nach dem Auswaschen wird der Kuchen von Gyps ausgestochen und in Presssäcke von Leinenzeug (hier wendet man nicht Baumwolle an)

gepackt. Den Presssäcken wird durch 4 Zoll hohe Reifen von Gutta-percha Stabilität gegeben und sie werden mit diesen in die Pressen eingesetzt. Die aufrecht stehenden Presscylinder haben ein Futter von Messing, welches der Länge nach cannelirt ist, des bessern Abfließens der Flüssigkeit wegen. Das Pressen geschieht durch mittelst Menschenkraft bewegte Schrauben. Wenn der Kuchen aus der Presse kommt, enthält er noch 40 Proc. Wasser und fühlt sich noch feucht an; er wird aber nicht weiter getrocknet, sondern kommt ohne Weiteres in den Handel.

A. H. Church¹⁾ hat die Löslichkeit des Gypses in Wasser bestimmt und gefunden, dass 1 Theil Gyps

445 Th. Wasser von 14° C. und

420 „ „ „ 20,5° C.

erfordert. Kohlensäure vermindert die Löslichkeit etwas. (Nach den Versuchen von Poggiale nimmt man allgemein als runde Zahl an, dass 1 Th. Gyps 400 Th. Wasser zur Lösung brauche. D. Red.)

J. Spiller²⁾ hat kürzlich den Mörtel von altrömischen Bauten in Burgh, in der Nähe von Yarmouth, untersucht, deren Alter zu wenigstens 1500 Jahren anzunehmen ist³⁾. Es ergab sich dadurch, was Spiller auch bei Mörteln von anderen römischen Bauten in England bestätigt fand, dass der Kalk in dem Mörtel stets in demselben Verhältnisse mit Kohlensäure verbunden ist, wie in Kalkstein, dass sich von einer Einwirkung des Kalkes auf Sand, Kiesel und gebrannten Thon nichts erkennen lässt, dass das mit dem Kalk ursprünglich verbundene Wasser während des Processes der Kohlensäureaufnahme vollständig entfernt worden ist und dass nach Beendigung dieses Processes der amorphe kohlensaure Kalk allmählig mehr oder weniger vollständig krystallinisch geworden zu sein scheint, wodurch seine Bindekraft sehr bedeutend vermehrt worden sein muss. Die Analyse des Mörtels ergab folgende Resultate:

Sand	54,50 Proc.
Lösliche Kieselsäure	0,40 „
Rothe Ziegelerde mit etwas ungebranntem Lehm	18,00 „
Kohlensaurer Kalk	25,75 „
Schwefelsaurer Kalk	0,15 „
Kohlensaure Magnesia	0,08 „
Chlornatrium	0,05 „
Magnetisches Eisenoxyd	Spuren
Holzkohle	Spuren
Wasser, hauptsächlich hygroscopisches	0,92 „
	<hr/> 99,85 Proc.

1) A. H. Church, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 9.

2) J. Spiller, Chemic. News 1868 No. 457 p. 112; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 397.

3) Vergl. die Analysen von Wallace, Jahresbericht 1865 p. 358.

Ad. Remelé¹⁾ bespricht den Einfluss der chemischen Zusammensetzung bei Cementen. Vor einiger Zeit hatte der Verf. Gelegenheit, eine Probe von einem deutschen Portland-Cement zu untersuchen, den man insofern nicht eigentlich als Cement ansprechen durfte, weil ihm die Erhärtungsfähigkeit unter Wasser fehlte, obwol derselbe aus einer Mischung von Thon und Kreide in durchaus normalen Verhältnissen bestand und unter Anwendung der erforderlichen äusserst hohen Hitze erbrannt worden war. Des Verf.'s nächste Absicht war die, sich davon zu überzeugen, ob die Unbrauchbarkeit des Fabrikates nicht etwa zum Theile in einer unrichtigen chemischen Zusammensetzung ihren Grund hatte. Die Analyse ergab nachfolgende Resultate:

Kieselsäure	24,01
Kalk	63,47
Magnesia	0,95
Thonerde	6,96
Eisenoxyd	2,52
Eisenoxydul	0,13
Manganoxyd	deutl. Spur
Kali mit Spur Lithion	0,45
Natron	0,68
Schwefelsäure	0,49
Phosphorsäure	Spur
Wasser	ger. Spur
	<hr/> 99,66.

Die Dichtigkeit wurde mittelst des Pyknometers bestimmt, wobei mehrere Stückchen von zusammen 1,922 Grm. Gewicht 0,633 Grm. Wasser verdrängten; daraus ergibt sich das spec. Gewicht zu 3,036. Die obigen Zahlen lehren, dass die Zusammensetzung des analysirten Cementes eine vollkommen normale war; sie stimmt mit derjenigen mancher als vorzüglich erkannter Portland-Cemente überein. Ganz analoge Resultate erhielt z. B. Michaëlis bei der Analyse eines Stettiner und eines Wildauer Portland-Cementes. Auch die allgemeinen chemischen Eigenschaften des von dem Verf. untersuchten Produktes zeigten nichts Ungewöhnliches, was auf eine fehlerhafte Beschaffenheit schliessen lassen konnte. So wurde die Substanz sehr leicht und vollständig durch stark verdünnte Salzsäure unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt, enthielt also, wie es nothwendige Bedingung für die Cemente ist, ein durch die Agentien des nassen Weges bequem angreifbares Silicat. Bei der äusseren Besichtigung dagegen traten sofort gewisse Anzeichen hervor, welche das Fabrikat als misslungen qualificirten. Inmitten der grauen Masse

1) Ad. Remelé, Türschmiedt's Notizblatt 1868 p. 187.

waren nämlich zahlreiche rundliche Knoten zu ersehen, welche mehr oder weniger dick und von weisser Farbe waren, und die bei der speciellen Untersuchung als reiner Aetzkalk erkannt wurden. Hiernach zu urtheilen, war die Untauglichkeit dieses Cementes wenigstens theilweise durch eine schlechte Vermischung der Rohmaterialien veranlasst.

Das Haus Brückner, Lampe und Co. in Leipzig bringt seit einiger Zeit eine neue Anstrichfarbe¹⁾ unter dem Namen Lapidar in den Handel.

Die Conservirung der Steine, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker seit langer Zeit in Anspruch genommen hat, scheint nun durch das Verfahren von Dent und Brown²⁾ zu einem günstigen Abschluss gekommen zu sein. Die Entdeckung der genannten Chemiker behufs der Conservirung der Steine besteht nämlich in der Anwendung von oxalsaurer Thonerde³⁾, die im aufgelösten Zustande auf die zu conservirenden Steine aufgetragen wird. Dieses so einfache Verfahren ist anwendbar auf Dolomit und auf Marmor, auf feinkörnigen Kalkschiefer, Kreide u. s. w. und es ist sehr wahrscheinlich, dass mittelst der oxalsauren Thonerde sogar künstliche Nachahmungen von lithographischen Steinen aus feinkörnigem Kalk glücken werden. Die oxalsaure Thonerde ist, wie erwähnt, leicht in Wasser löslich, und es macht daher keine Schwierigkeiten, mit dieser Auflösung mittelst einer Bürste die Steine zu überziehen, indem man, je nach der Porosität des betreffenden Steines, der behandelt werden soll, jene stärker oder schwächer macht. Sehr augenfällig trat der Unterschied an der Kreide hervor zwischen einem Stück, dem man seine natürliche Beschaffenheit gelassen hatte und einem anderen, welches mit der Auflösung von oxalsaurer Thonerde imprägnirt worden war; denn während die unpräparirte Kreide ihre erdige abfärbende Beschaffenheit zeigte, zeigten die physikalischen Eigenschaften der präparirten Kreide eine vollständige Veränderung, nämlich grössere Härte, geschlossenes Korn, keine Abfärbung und eine dem Marmor ähnliche glänzende Oberfläche. In Bezug auf die Härte, so war diese gleich der des Flussspaths, mithin um einen Grad höher als die des Marmors. Ueberdiess schützt der Ueberzug von oxalsaurer Thonerde die Steine auch noch gegen Beschädigung durch die Feuchtig-

1) Leipziger Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1868 p. 24; Polyt. Centrbl. 1868 p. 424; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 95.

2) Dent und Brown, Monit. scientif. 1868 p. 919; Polyt. Notizbl. 1868 p. 170; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 150.

3) Da die neutrale oxalsaure Thonerde ein im Wasser unlösliches Salz ist, so wird hier die saure Lösung des Thonerdehydrats in wässriger Oxalsäure gemeint sein.
D. Red.

keit und den Staub der Atmosphäre, indem die die Poren des Steines ausfüllende und dessen Oberfläche überziehende Thonerde nicht nur an sich im Wasser unlöslich ist, sondern auch das Eindringen von Feuchtigkeit und Staub in die Steinmasse verhindert, und somit einerseits deren Verwitterung aufhält, und andererseits gestattet, beides, Feuchtigkeit und Staub, von der Steinoberfläche bis auf die letzte Spur wegzuwischen.

Literatur über Glasfabrikation, Keramik und Mörtel.

- 1) G. Bontemps, Guide du verrier. Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux. Paris 1868. Librairie du Dictionnaire des arts et manufactures, rue Madame 40.

Das Erscheinen des Buches von Bontemps ist ohne Widerrede ein Ereigniss in der Literatur der Glasindustrie. Der Verf., ein Mann der Praxis, der lange Jahre die grossen Glasfabriken zu Choisy-le-Roi, so wie die Glashütten des Fabrikanten Chance in England dirigirt, giebt in dem vorliegenden Werke die Summe seiner reichen Erfahrungen auf dem Gebiete der Glasfabrikation, die nicht nur für den Fachmann von Bedeutung sind, sondern auch in allen Kreisen der Vertreter der Technologie als die beste der vorhandenen Monographien über Glas lebhaftes Interesse erwecken werden.

- 2) Rapports du Jury international publiés sous la direction de M. Michel Chevalier. Paris 1868. Paul Dupont.

Der 3. Band der vorliegenden Berichte über die Ergebnisse der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 bringt (p. 59—97) eine von E. Peligot und G. Bontemps geschriebene Schilderung des damaligen Zustandes der Glasfabrikation. Der entsprechende Artikel über Keramik (p. 101—181) ist von Chandelon (für Terracotten und Steinzeug), von Aimé Girard (für Fayence und weiches Porcellan) und von F. Dommartin (für hartes Porcellan), verfasst.

- 3) Berichte über die Allgemeine Ausstellung zu Paris im Jahre 1867, erstattet von den für Preussen und die Norddeutschen Staaten ernannten Mitgliedern der internationalen Jury, Berlin 1868.

Dr. Hasenclever, Generaldirektor der Rhenania bei Aachen, hat über Glas, P. March in Charlottenburg über die Produkte der Keramik berichtet.

- 4) Internationale Ausstellung von 1867. Bericht über die Betheiligung der Schweiz. Bern 1868. Technischer Bericht von P. Bolley.

Der Schweizer Bericht giebt p. 59 über Glas- und p. 63 über Thonwarenverhältnisse der Schweizer Industrie werthvolle statistische und technologische Notizen.

- 5) *L'Italie économique en 1867. Publié par Ordre de la commission royale. Florence 1868.*

In diesem bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung veröffentlichten Werke trifft man Angaben über die Entwicklung der keramischen Künste und der Glasindustrie (namentlich der venetianischen) in den Territorien des heutigen Königreichs Italien.

- 6) *Reale comitato dell' Esposizione internazionale de 1862. Relazioni dei commissarii speciali. Torino 1865. Enrico Dalmazzo. Volume terzo.*

Im dritten Bande der Commissionsberichte giebt A. Sobrero (p. 73 bis 272) einen Bericht über die Glasindustrie Europa's und G. Richard (p. 273—321) eine Schilderung der Thonwaarenfabrikation, so wie diese Industriezweige auf der Londoner Ausstellung des Jahres 1862 zu Tage getreten sind.

- 7) *Wilhelm Lübke, Bericht über die künstlerische Abtheilung der Allgemeinen Ausstellung zu Paris. Stuttgart 1867. Ebner u. Seubert.*

- 8) *Jacob Falke, Die Kunstindustrie der Gegenwart. Studien auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1867. Leipzig 1868. Quandt und Händel.*

- 9) *Friedrich Pecht, Künste und Kunstindustrie auf der Weltausstellung von 1867. Leipzig 1867. F. A. Brockhaus.*

- 10) *R. Wagner, Technologische Studien auf der Allgemeinen Kunst- und Industrieausstellung zu Paris im Jahre 1867. Leipzig 1868. Otto Wigand.*

In den vorstehenden vier Schriften ist das Glas und das Thongeschirre vom kunstgewerblichen Standpunkte (in Wagner's Studien auch in technoloischer Hinsicht) abgehandelt worden.

- 11) *F. Challeton, L'art du briquetier. Paris 1861.*

Ueber Challeton's, in Deutschland leider viel zu wenig bekanntes Buch über Ziegelfabrikation hat Alb. Türschmiedt in seinem Notizblatt des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln etc. (vergl. Jahresbericht 1867 p. 418) 1868 p. 200 ein eingehendes Referat veröffentlicht.

- 12) *Notizblatt des Deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. Unter Mitwirkung von Vereinsmitgliedern redigirt von Alb. Türschmiedt. Vierter Jahrgang 1868.*

Die vorliegenden drei Lieferungen des vierten Jahrganges von Türschmiedt's Notizblatt (vergl. die Besprechung des dritten Jahrganges im Jahresbericht 1867 p. 418) enthalten eine Fülle werthvoller Arbeiten über keramische Gegenstände, Ziegelfabrikation, Brennen feuerfester Steine mit Anthracit, Auswettern des Thones etc. etc.

- 13) *W. Michaëlis, Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portland-Cement in chemisch-technischer Beziehung für*

Fabrikanten, Bautechniker, Ingenieure und Chemiker. Mit 62 Holzschnitten. Leipzig 1869. Quandt und Händel.

Die Arbeiten von W. Michaëlis über die Cementfrage, über welche im Jahresbericht pro 1867 p. 399 bereits referirt wurde, sind nun in dem vorliegenden Buche zu einer Monographie verarbeitet worden, die eine wirkliche Lücke in der Literatur ausfüllt. Wissenschaft und Praxis sind dem Verf. für seine werthvollen Untersuchungen, die zu den besten gehören, die bis jetzt über hydraulische Mörtel und Cemente angestellt wurden, zu grossem Danke verpflichtet. Wir wünschen dem Buche aufrichtigen Herzens die weiteste Verbreitung.

- 14) H. E. Benrath, Die Normal-Zusammensetzung bleifreien Glases und die Abweichungen von derselben in der Praxis. (Dorpater Magisterdissertation.) Aachen 1868. C. H. Georgi.

Ein werthvoller Beitrag zur Geschichte des Glases und dessen Constitution.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungsstoffe.

Getreide, Mehl und Stärke.

C. Thiel¹⁾ (in Darmstadt), von der grossherzoglich hessischen Regierung als Commissair nach Paris entsendet, erstattet über die landwirthschaftliche Technologie auf der Ausstellung des Jahres 1867 einen eingehenden Bericht, der eine Fülle von beachtenswerthen That- sachen und Notizen enthält. Ueber die Conservation des Ge- treides²⁾ berichtet er wie folgt: Ein neues Princip ist das von A. Louvel zu St. Denis³⁾ im Jahr 1865 vorgeschlagene, das Ge- treide in einem luftleeren oder wenigstens luftverdünnten Raum auf- zubewahren und es so vor den Angriffen und Insecten zu schützen. A. Louvel stellt nun zwei luftdicht verschliessbare Cylinder von Eisenblech aus, die nach dem Einfüllen des Getreides mittelst einer Luftpumpe luftleer gemacht werden. Von zuverlässiger Seite wurde versichert, dass dieses Verfahren bis jetzt keinen Eingang fand, denn so richtig sein Princip auch sein mag, so kostspielig ist seine Ausführung. Dagegen ist das System von A. Devaux in Paris⁴⁾ bei mehreren grossen Getreidemagazinen in London, Liverpool, Triest, Verona und Bruck in Anwendung gekommen und soll sich seit einer Reihe von Jahren vortrefflich bewährt haben, so dass es bei einigen neu projectirten oder in Ausführung begriffenen Anlagen dieser Art adoptirt wurde. Die in Triest befindliche, ganz in Eisen construirte

1) C. Thiel, Der Cultur-Ingenieur 1868 p. 177; ferner Zeitschrift für die landwirthschaftl. Vereine in Hessen 1868 No. 9 p. 84.

2) Jahresbericht 1855 p. 1; 1856 p. 185; 1857 p. 216; 1862 p. 383 u. 385.

3) Jahresbericht 1865 p. 461.

4) Vergl. M. Rühlmann's Maschinenlehre Band II, p. 196.

Luftspeicher (*Grenier aérateur*) fasst 300,000 Hectoliter Getreide, besteht aus 472 Abtheilungen, wovon jede 13,072 Meter Höhe und 2,20 Meter Seitenlänge besitzt. Es bietet das System von Devaux erhebliche Vortheile dar, bei guter Erhaltung des Getreides durch die natürliche oder, wenn nöthig künstliche Ventilation vermeidet es die theure Handarbeit beim Füllen und Entleeren der einzelnen Abtheilungen durch Elevatoren und Schrauben; ganz in Eisen oder Stein ausgeführt bietet es grosse Sicherheit gegen Feuersgefahr, erfordert bei grossem Rauminhalt eine verhältnissmässig kleine Terrainfläche; schliesslich betragen die Bau- und Einrichtungskosten nur $3\frac{3}{4}$ bis 4 Franken pr. Hectoliter Rauminhalt nach den Angaben von Devaux, während er sie bei den gewöhnlichen Speichern auf 8 Franken pr. Hectoliter berechnet. Es scheint, dass dieses System vorzugsweise bei solchen Magazinen empfehlenswerth ist, die zur Aufnahme von zu Schiff transportirtem Getreide bestimmt sind, da bei diesem Transport wohl leicht das Getreide eine gewisse Menge Feuchtigkeit aufnehmen kann, welche dann durch die Luft wieder rasch entfernt wird. Die Conservirung des Getreides durch Darren mittelst eines auf 50 bis 60° C. erwärmten Luftstromes, ebenso durch Dampf wie durch Waschen und Trocknen ist ebenfalls vertreten, auch fehlen die Silos, bewegliche wie feststehende, nicht. Die ersteren sind nach dem System Vallery, während die feststehenden das System Pavy¹⁾ sowie das von Coignet père fils et Comp. zu Paris repräsentiren. Das letztere besteht in der Verwendung des Cements zu den Wänden des Silos. Eine Hauptbedingung zur Aufbewahrung von Getreide, nämlich Abhaltung der Feuchtigkeit, wird damit erreicht; ob es aber gelingt, den Zutritt der Luft zu verhindern, worauf Doyère ein grosses Gewicht legt²⁾ und deshalb Behälter von galvanisirtem Eisenblech empfiehlt, muss dahingestellt bleiben.

J. W. Gunning³⁾ untersuchte Buchweizenmehl mit folgendem Resultat:

	<i>Friesisches</i>	<i>Französisches</i>	<i>Holsteiner</i>
Wasser . . .	15,39	15,29	15,17
Asche . . .	1,08	0,94	0,82
Fett . . .	1,98	1,96	1,63
Eiweissstoff . .	9,96	9,16	8,63
Stärke . . .	59,84	61,35	62,62
Cellulose . .	11,75	11,29	8,63

¹⁾ Jahresbericht 1862 p. 383.

²⁾ Jahresbericht 1862 p. 385.

³⁾ J. W. Gunning, Scheikundige Bydragen. 1867 Amsterdam Deel 1 No. 1 (aus Zeitschrift für Chemie 1868 p. 371).

C. M. Rosenhain¹⁾ (in Berlin) beschrieb die Getreideschälmaschine von Henkel u. Seck in Frankfurt a/M.

Ueber den Stand der Mehlbereitung auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 giebt C. Thiel²⁾ folgenden Bericht. In grosser Anzahl waren die die Mehlbereitung betreffenden Gegenstände ausgestellt. Die berühmten Mühlsteine von *La Ferté-sous-Jouarre*, mehrere vollständig montirte Mahlgänge in der französischen Abtheilung, sowie eine im Gang befindliche Mühle sind in erster Linie zu erwähnen. Die letztere wurde auf Veranlassung des um das französische Mühlwesen verdienten Ingenieurs Touaillon fils zu Paris von der Firma Brault et Bethouard zu Chartres in einem grade nicht sehr passenden Raume aufgestellt. Sie bekundet die tüchtigen Leistungen des französischen Mühlenbaues. Bemerkenswerth ist namentlich die von der genannten, sehr renommirten Firma eingeführte Aus- und Einlösung der Mühlsteine während des Ganges der Mühle, sowie ein Bürstenapparat zur Reinigung der Kleie von den noch anhängenden Mehlbestandtheilen. Die Reinigung des zu vermahlenden Getreides erfolgt auf der verbesserten amerikanischen Putzmühle (von Childs?). Dieselbe, bereits sehr verbreitet, wirkt durch Saugen: die von der Firma H. u. G. Rose zu Nôtre-Dame de Bondeville bei Rouen ausgeführten Verbesserungen bezwecken eine gleichmässiger Zuführung des Getreides und eine mehr gleichbleibende Stärke des Luftstroms. Sie erfordert im Vergleich zu den übrigen Reinigungsmaschinen eine sehr geringe Triebkraft und macht den Emoteur ganz entbehrlich. In demselben Gebäude befindet sich ferner ein nach einem neuen System von Aubin zu Paris eingerichteter Mahlgang: dessen Bodenstein ist nämlich mit Oeffnungen in Form von Segmenten versehen, die mit einer Siebvorrichtung verschlossen sind. Die Trümmer des Getreidekorns werden durch diese Siebe von den Kleien getrennt, indem sie dieselben passiren, während die Kleien den bei dem gewöhnlichen System vorgeschriebenen Weg nehmen. Nach ein- oder mehrmaligem Beuteln werden die Trümmer der Körner feingemahlen. Auf mehreren Gängen der Mühle zu Bouray (Seine et Oise) ist dieses System (*Meule blutante*) bereits in Anwendung und zwar mit recht befriedigenden Resultaten, wie versichert wird. Von Interesse sind ferner die Mühlsteinschärfmaschinen von Touaillon fils zu Paris, von P. Morisseau zu Montargis (Loiret) und von F. Adler und S. Golay zu Genf. Die beiden ersten sind bereits bekannt³⁾. Die

1) C. M. Rosenhain, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 Septbr. p. 545; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1370.

2) C. Thiel, Der Culturingenieur 1868 p. 177; Zeitschrift für die landwirtschaftlichen Vereine in Hessen 1868 p. 94.

3) Dingl. Journ. CLXX p. 192; CLXXI p. 117.

von Touaillon ist in französischen (wie deutschen Mühlen) bereits vielfach verbreitet; ebenso soll die von Morisseau auch in vielen französischen Mühlen Eingang gefunden haben. Die Maschine von F. Adler und S. Golay zeichnet sich dadurch aus, dass die gewiss kostspieligen Stahlhämmer durch Splitter von schwarzem Diamant ersetzt sind, deren dauerhafte Befestigung an dem Bohrer wohl mit Schwierigkeiten verknüpft sein wird. Dieselbe kostet 800 oder 1000 Franken, die von Morisseau 1200 Franken. Man konnte zwar beide Maschinen arbeiten sehen, trotzdem ist es aber schwierig ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit abzugeben, da sie sich hier in den Händen von Leuten befinden, die ihre Vorzüge und Fehler genau kennen, sie auf einem Material arbeiten lassen, welches sicherlich am wenigsten ihre Leistungsfähigkeit beeinträchtigt. Beide Maschinen gehen darauf aus, den Arbeiter bei dem so kostspieligen, so viel Zeit raubenden Schärfen vollständig zu ersetzen; ob dieser Weg zum gewünschten Ziele führt, muss dahingestellt bleiben, jedenfalls empfiehlt sich der von Touaillon eingeschlagene mehr, durch die Maschine den Arbeiter zu unterstützen, zu leiten. Schliesslich sind die Schälmaschinen von Henkel und Seck in Frankfurt sowie von drei oder vier französischen Ausstellern zu erwähnen, deren Leistungen im Allgemeinen als befriedigend angesehen werden müssen. Ihre Konstruktion bot keine neuen Principien dar, so dass eine detaillirte Betrachtung derselben hier unterbleiben kann. Die zur 67. Classe gehörigen Mehlprouben sind durch ihre Zahl wie ihre Qualität bemerkenswerth: sie gewähren Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Leistungen der verschiedenen Länder im Mühlwesen. Die französischen Mühlen leisten Ausgezeichnetes in der Flachmüllerei, während in der Hochmüllerei die österreichischen und norddeutschen Etablissements sich auszeichnen. Für Deutschland besitzen die seit wenigen Jahren entstandenen Etablissements in Ungarn eine grosse Bedeutung; die Haltbarkeit ihres vielfach durch Trockenmahlen hergestellten Mehls aus klebereichem ungarischen Weizen macht es zu weiten Transporten, zur Magazinirung vorzüglich geeignet, auch hat bereits sein Export sehr grosse Dimensionen angenommen, so dass mehrere Etablissements ansehnlich erweitert werden. So kommen z. B. in den beiden der Dampfmühlengesellschaft gehörigen Etablissements zu Pest mit Ende des Jahres zu den bereits vorhandenen 34 Gängen noch 26 neue hinzu; mit dieser Erweiterung wird dann die Produktion verdoppelt, so dass 700,000 metrische Centner Weizen im Jahre vermahlen werden. Das getrocknete Mehl (*farine étuvée*) von Touaillon fils zu Paris bewies die Zuverlässigkeit des von diesem Aussteller vorgeschlagenen Verfahrens zum Aufbewahren von Mehl. Seit dem Jahre 1860 aufbewahrt, zeigte es sich noch vollkommen wohl erhalten, sonach scheint

das von Thebaud in Nantes vorgeschlagene Pressen des getrockneten Mehls¹⁾ wenigstens nicht in allen Fällen erforderlich zu sein; da dieses getrocknete Mehl von Touaillon fils nicht in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt wurde. Das Verfahren von Touaillon empfiehlt sich durch grosse Einfachheit, indem das Mehl durch Dampf getrocknet wird, wozu der Retourdampf der Dampfmaschine verwendbar ist. Ueberblickt man die Gegenstände der Mehlbereitung auf der Ausstellung, so bieten sie zwar keine wichtigen, Epoche machende Neuerungen dar, lassen aber die hohe Ausbildungsstufe dieses Industriezweiges erkennen, zu welcher der mehr und mehr zur Herrschaft gelangte Grossbetrieb wohl das Meiste beigetragen hat, indem er die Benutzung der von Technik und Wissenschaft gebotenen Hilfsmittel erleichterte wie förderte.

A. Fesca²⁾ berichtet über die Anwendung der Schwefelsäure in der Fabrikation von Kartoffelstärke. In der Versammlung der Stärke- und Syrup-Fabrikanten, welche im März 1867 in Berlin stattfand, wurde die Frage aufgeworfen, inwiefern die Anwendung der Schwefelsäure bei der Fabrikation der Kartoffelstärke von Nutzen sei. Die Antwort lautete: „Ein Zusatz von Schwefelsäure zu dem Wasser, mit welchem man die Rohstärke wasche, bedinge unter Umständen ein schnelleres und vollkommeneres Absetzen der Stärke, und werde der Schwefelsäurezusatz namentlich bei Verarbeitung nicht mehr ganz gesunder Kartoffeln angewendet, bei welchen die Trennung von Stärke und Faserstoff besonders schwierig von statten gehe, ein Zusatz von Schwefelsäure aber diese Trennung erleichtere. Es sei indessen nicht anzurathen, andere solche Stärke, die zum Verkochen auf Syrup oder Zucker bestimmt sei, der Behandlung mit Schwefelsäure zu unterziehen, weil so behandelte Stärke weder zur Appretur, noch in der Papierfabrikation gebraucht werden könne.“ Dem Verf. erschien dieser Gegenstand wichtig genug, um etwas näher darauf einzugehen; er benutzte deshalb die nächste Gelegenheit, um einen ihm befreundeten Kattunfabrikanten darüber zu befragen, warum mit Schwefelsäure behandelte Stärke zur Appretur unbrauchbar sei. Die Antwort lautete: „die Appretur des Kattuns müsse nothwendiger Weise der Art sein, dass der dazu angewendete Stärkekleister die Waare steif, aber nicht brüchig mache; mit Stärke, die mit Schwefelsäure behandelt sei, erziele man aber nur brüchige Appretur.“ Auf die weitere Frage des Verf., woran es denn zu erkennen gewesen sei,

1) Jahresbericht 1861 p. 353.

2) A. Fesca, Wochenschrift zu den preuss. Annal. der Landwirthschaft 1867 No. 48; Polyt. Centralbl. 1868 p. 696; Polyt. Notizbl. 1868 p. 97.

dass die angewendete Stärke mit Schwefelsäure behandelt worden, erhielt derselbe zur Antwort: „die Stärke hätte säuerlich geschmeckt“ 1). Diese Bemerkung gab dem Verf. die Vermuthung, dass wol nur in der Anwendung einer zu grossen Quantität Schwefelsäure und nachheriger zu mangelhafter Wäsche der Stärke der Grund liegen möge, weshalb Stärke, die mit Schwefelsäure behandelt worden, bis jetzt nicht für alle Zwecke brauchbar befunden wurde, und es schien ihm der Mühe werth, die Einwirkung einer sehr geringen Menge Schwefelsäure auf aus alten Kartoffeln dargestellte Stärke näher zu beobachten. Er that dies wie folgt: Er rieb mittelmässige Kartoffeln im April (1867) möglichst fein, zog die Auswaschung des Reibseils absichtlich in die Länge und bürstete dasselbe auch sehr scharf, um recht viel des ganz feinen Faserstoffes zu erzeugen, welcher voraussichtlich die feinsten Siebe durchdringen, also die Stärke begleiten und verunreinigen musste. Das Resultat war, wie der Verf. vermuthete; er erhielt viel Stärke, dieselbe war aber von grauweisser Farbe und behielt diese Farbe nach wiederholter starker Waschung unverändert bei. Augenscheinlich enthielten die Kartoffeln einen durch die Jahreszeit bereits erweichten Zellstoff, und dieser war geneigt, sich leicht zu ausserordentlich feinen Fasern zerreißen zu lassen. Weniger fein zerrissener Zellstoff findet, im Wasser fein zertheilt, wahrscheinlich durch seine Gestaltung sowol als durch seine Dimensionen bei dem Niedersinken im Wasser mehr Widerstand als die glatten Stärkekügelchen, und dies mag wol die Ursache sein, weshalb die Stärke von gesunden und normalen Kartoffeln sich schneller im Wasser zu Boden setzt, als der sie begleitende Faserstoff von gewöhnlicher Feinheit, obgleich Cellulose und Stärke ziemlich das gleiche specifische Gewicht haben; bei dem vorliegenden Experiment schien indessen der ausserordentlich feine Zellstoff durch seine Gestaltung und Dimensionen die Eigenschaft zu haben, im Wasser wenig Widerstand zu finden und sich deshalb in demselben ebenso schnell zu Boden zu setzen als die Stärke; aus diesem Grunde begleitete er vermuthlich die letztere in so grosser Quantität und war durch wiederholtes Waschen nicht abzuscheiden. Der Verf. glaubte sonach in der gewonnenen Stärke von grauweisser Farbe, als einer innigen Mischung von weisser Stärke und sehr feinem Faserstoff, dasjenige Material vor sich zu haben, welches gewöhnlich der Behandlung mit Schwefelsäure unterzogen wird, um weisse Stärke daraus darzustellen. Der Verf. behandelte diese grauweisse Stärke nun folgendermaassen mit Schwefelsäure: Er versetzte Wasser mit so viel Schwefelsäure, dass er ein Sauerwasser erhielt von so schwacher

1) Was freilich auch von beigemengter Milchsäure herrühren konnte.
Die Red.

Reaktion, dass Lakmuspapier erst nach einigen Secunden davon roth gefärbt wurde; in dieses Sauerwasser warf der Verf. die grauweiße Stärke, welche den Feuchtigkeitsgrad der grünen Stärke hatte, ein, und rührte sie in demselben wie bei dem gewöhnlichen Waschproceß bis zur vollständigen Vertheilung auf; alsdann überliess er die Stärkemilch der Ruhe. Augenblicklich ging nun in der letzteren eine scharfe und vollkommene Trennung der Stärke vom Faserstoff in der Weise vor sich, dass erstere sich schnell und rein absetzte, letzterer hingegen in dem Sauerwasser noch längere Zeit sich schwimmend erhielt und sich dann allmählich als dunkelgraubraune Schmutzschicht auf der Stärkeschicht ablagerte. Nach dem Festwerden der letzteren liess sich die Schmutzschicht, welche deutlich als feiner Faserstoff zu erkennen war, leicht und vollkommen von der Stärke abspülen, und es war mithin durch den Einfluss der ausserordentlich geringen Menge Schwefelsäure eine Reinigung der Stärke erzielt, wie man solche nicht besser wünschen kann. Worin dieser eigenthümliche Einfluss der Schwefelsäure besteht, dies wird wol noch durch chemische Untersuchung festzustellen sein; wahrscheinlich ist indessen, dass entweder in dem Faserstoff oder dem Fruchtsaft der Kartoffeln mit ihrem zunehmenden Alter eine Zersetzung beginnt, welche durch irgend einen erzeugten schleimigen Stoff eine ungewöhnliche Adhäsion zwischen der Stärke und den feinen Fasern zur Folge hat, und dass dieser schleimige Stoff durch Schwefelsäure zerstört wird; oder aber eine begonnene Zersetzung in den Kartoffeln giebt durch etwa gebildete kohlensaure Salze Gelegenheit, dass durch Zugabe von Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt wird, die sich dann im Augenblick des Freiwerdens an den feinen Faserstoff anhängt und diesen dadurch schwimmend erhält. Auch könnte wol der Zellstoff alter Kartoffeln die Eigenschaft besitzen, sich unter Einwirkung der Schwefelsäure aufzublähen. Dies Alles sind nur Vermuthungen, und es wäre sehr wünschenswerth, statt derselben eine bestimmte wissenschaftliche Erklärung zu finden. Einstweilen wird indessen dem Stärkefabrikanten die Thatsache genügen, dass ein Minimum von Schwefelsäure im Stande ist, feinen Faserstoff von der Stärke zu trennen und letztere dadurch zu reinigen. Der Verf. würde zur Anwendung der Schwefelsäure den Vorschlag machen, bei der ersten oder zweiten Wäsche der Stärke dieselbe zunächst mit dem reinen Waschwasser aufzurühren und nun ein so kleines, vorher durch ein Experiment bestimmtes Quantum stark verdünnter Schwefelsäure während des Ganges des Waschquirls der Stärkemilch zuzusetzen, als eben hinreicht, um das gegebene Quantum Wasser so schwach sauer zu machen, dass Lakmus langsam und schwach die saure Reaktion anzeigt. Nach vollständiger Untermischung der Schwefelsäure wäre der Quirl anzuhalten, das einigermaassen feste Absetzen der Stärke

abzuwarten, dann sofort das Sauerwasser und die Schmutzschicht zu entfernen und nun der Stärke unter mindestens eine Stunde anhaltendem Rühren mit möglichst viel reinem Wasser die letzte Wäsche zu geben. Das Wasser dieser letzten Wäsche zeigt dann, wie der Verf. durch das Experiment erfahren hat, nicht die mindeste saure Reaktion mehr, und dürfte man von der Stärke wol das Gleiche voraussetzen. Sollte indessen salzsaurer Baryt noch eine Spur von Schwefelsäure in der Stärke nachweisen, so würde eben genanntes Verfahren noch dadurch zu vervollkommen sein, dass man dem letzten Waschwasser der Stärke ein wenig krystallisirte Soda zusetzt, nicht aber etwa so viel, dass dadurch eine alkalische Reaktion entsteht. Möchte die Praxis bald den Beweis liefern, dass in dieser Weise mit Schwefelsäure gereinigte Stärke ohne Anstand in Kattun- und Papierfabriken Verwendung finden kann.

Ueber die Produkte und Apparate der Stärkemehlfabrikation auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 äussert sich C. Thiel¹⁾ in folgender Weise: Besondere Fortschritte im Gebiete dieses Industriezweiges liessen sich auf der Ausstellung nicht nachweisen; von keiner Steuer betroffen und in der Wahl des Bezugs seiner Rohstoffe kaum beschränkt, macht sich das Bedürfniss nach erhöhter Ausbildung des Betriebs weniger geltend, trotzdem die Gewinnung des Stärkemehls aus Weizen wie aus Kartoffeln noch mancher Verbesserungen fähig ist bezüglich einer grössern Ausbeute sowol als auch vorzugsweise einer bessern Form der sich ergebenden Abfälle. Besonders ist der Verlust an den löslichen Bestandtheilen der Kartoffeln ein Punkt, der ernstliche Erwägung verdient. Als hierher gehörig ist die von Champonnois zu Paris eingesendete Kartoffelreibe erwähnenswerth. Ihre feststehende Trommel ist mit nach innen gerichteten Sägeblättern besetzt, innerhalb derselben bewegt eine auf einer horizontalen Welle aufsitzende Gabel die Kartoffeln, welche mittelst der Centrifugalkraft an die Zähne der Sägeblätter gedrückt werden. Diese Konstruktion ist übrigens nicht neu, wie Champonnois angiebt, indem bereits vor 15 bis 16 Jahren ein Deutscher, Namens Kelbe, eine solche Reibe ausgeführt hat²⁾. Im Vergleich zu der Thierry'schen Reibe bietet sie manche Vortheile dar, so namentlich nach dem Bericht von Combes³⁾ eine höhere Ausbeute an Stärkemehl. Bei vergleichenden Versuchen in einer französischen Kartoffelstärkemehlfabrik wurden bei ihrer Anwendung aus 685 Kil.

1) C. Thiel, Der Culturingenieur 1868 p. 181; Zeitschrift für die landwirthschaftlichen Vereine in Hessen 1868 p. 154;

2) Dingl. Journ. CLXXXIV p. 76.

3) Jahresbericht 1867 p. 427.

Kartoffeln 87 Kil. trockenes (lufttrockenes?) Stärkemehl erhalten, somit 12,7 Proc., während die Thierry'sche Reibe aus demselben Gewicht Kartoffeln in gleicher Zeit, sowie bei gleichem Kraftaufwand nur 70 Kil. trockene Stärke, somit 10,2 Proc., ergab. Aus diesen Ergebnissen muss man schliessen, dass sie eine vollständigere Zerreissung des Zellgewebes der Kartoffeln bewirkt als die jetzt allgemein verbreitete Reibe von Thierry. Eine zweite Maschine zur Stärkemehlfabrikation stellte A. J. J. Liebermann zu Paris aus, nämlich eine Centrifuge zum Trocknen von Weizen- und Kartoffelstärke. In den letzten Jahren fanden diese Maschinen mehr und mehr Anwendung in der Stärkemehlfabrikation wegen der sehr erheblichen Vortheile in Bezug auf Gewinn an Zeit, Ersparniss an Arbeiten, Gefässen und Räumlichkeiten, sowie Verringerung oder Vermeidung der weniger werthvollen Schabestärke. Bei ihrer Verwendung zum Trocknen von Weizenstärke verursachte der geringe Klebergehalt derselben einige Schwierigkeiten, welche aber nach den Versuchen von Stammer¹⁾ durch eine Gährung der mit Wasser angerührten Stärke oder durch eine sinnreiche Construction der Centrifuge von Fesca in Berlin²⁾ als beseitigt zu betrachten sind.

J. Wiesner³⁾ bringt in den österreichischen Ausstellungs-Berichten eine Schilderung der Stärkesorten auf der Ausstellung in Paris 1867 (Reisstärke, Kartoffel- und Weizenstärke, Marantha- und Canna-Arrow-root, Sagostärke, Maniokstärke, Maisstärke, Buchweizenstärke, Bohnenbaumstärke, Sago, Tapioka etc.), die insbesondere in Hinsicht auf Waarenkunde grosses Interesse darbietet.

Die deutsche Industriezeitung liefert lesenswerthe Mittheilungen über die Anwendung der Centrifugen⁴⁾ und die Trockentuben der Stärkefabriken⁵⁾.

G. Lindenmeyer⁶⁾ bestimmte die fremden Bestandtheile im käuflichen Stärkemehl, namentlich des Zuckers und der zuweilen im Stärkemehl vorkommenden Milchsäure. In einer zuckerhaltigen Stärkemehlsorte fanden sich

1) Jahresbericht 1863 p. 440.

2) Jahresbericht 1863 p. 439.

3) Bericht über die Weltausstellung in Paris, Wien 1868 Lieferung 7 p. 17.

4) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 307.

5) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 282.

6) G. Lindenmeyer, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 131; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1263.

	lufttrocken	trocken bei 100° C.
Stärkemehl	78,51	95,57
Zucker	1,60	1,95
Anderweitige lösliche Bestandtheile	2,03	2,48
Wasser	17,86	100,00
	100,00	

Der Gehalt an Milchsäure in sauren Stärkemehlsorten betrug in 100 Th. trockner Stärke 0,33 Th. Milchsäure.

C. Jessen ¹⁾ hat eine Arbeit über die Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner veröffentlicht, welche der Beachtung der technischen Chemiker im hohen Grade werth ist. Sie lehrt uns, wie wenig Positives wir über die Stärke in physiologischer Hinsicht wissen.

Rückstände von der Stärkefabrikation ²⁾. Nach einer von der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Jena ³⁾ ausgeführten Untersuchung von Rückständen, die bei der Gewinnung von Stärke aus Kartoffeln erhalten und als werthvolles Viehfutter verwendet wurden, war die Zusammensetzung der bei 110° C. getrockneten Masse folgende:

Asche	4,7 Proc.
Holzfasern	4,0 "
Stickstofffreie Substanz	60,0 "
Stickstoffhaltige Substanz	8,2 "
Wasser, bei 110° C. nicht entweichend	23,1 "
	100,0

Mit Berücksichtigung des 85 Proc. betragenden Wasserverlustes bei 110° C. liess sich die Zusammensetzung wie folgt angeben:

Wasser	88,5 Proc.
Asche	0,7 "
Holzfasern	0,6 "
Eiweiss	1,2 "
Kohlenhydrate	9,0 "
	100,0

Die Asche bestand vorwiegend aus leichtlöslichen Kalisalzen und phosphorsaurem Kalk.

Um eine grössere Sicherheit in der Beurtheilung des relativen Werthes der Kartoffel-, Weizen- und Maisstärke für das Steifen der Wäsche, das Appretiren von Geweben, das Leimen des Papiers etc. zu gewinnen, als

1) C. Jessen, Journ. f. prakt. Chemie CV p. 65.

2) Jahresbericht 1857 p. 233; 1859 p. 326.

3) Deutsche Industriezeitung 1868 p. 496.

dies nach den bisherigen Erfahrungen möglich war, hat J. I. Wiesner ¹⁾ (in Wien) Versuche angestellt, welche zunächst veranlasst waren durch eine Anfrage des Consortium einer im Entstehen begriffenen Maisstärkefabrik in Pesth, welches über die Tauglichkeit der Maisstärke zum Appretiren, Stärken etc. von Praktikern ziemlich widersprechende Urtheile erhielt. Die zur Untersuchung dienenden Stärkesorten wurden in demselben Raume durch längere Zeit aufbewahrt. Die hierauf vorgenommene Wasserbestimmung ergab:

Weizenstärke . . .	13,91 Proc. Wasser
Kartoffelstärke . . .	14,07 " "
Maisstärke . . .	14,77 " "

Die zur Untersuchung verwendeten Stärkekleister wurden aus diesen Stärkesorten auf die Weise bereitet, dass je 1 Grm. Stärke in 15 Kubikcentim. destillirtem Wasser vertheilt und im Wasserbad unter fortwährendem Umrühren erwärmt wurde. Obgleich die Kleisterbildung bei allen drei Stärkesorten unter ganz gleichen Verhältnissen vorgenommen wurde, verwandelte sich die Kartoffelstärke zuerst, dann die Maisstärke und endlich erst die Weizenstärke in Kleister. In dem Moment, in dem die Kartoffelstärke aufhörte, flüssig zu sein und sich in eine Gelatine umsetzte, waren die beiden anderen Proben noch flüssig. Erstere wurde aus dem Wasserbade herausgenommen und nach erfolgter Erkaltung zur Prüfung des Steifungsvermögens benutzt; die beiden anderen wurden weiter erwärmt, bis auch sie sich in eine Gelatine verwandelten, erkalten gelassen und dann erst in Verwendung genommen. Die Bildung der Gelatine trat bei der Maisstärke früher als bei der Weizenstärke ein. Die so erhaltenen Kleister enthielten:

Kleister der Kartoffelstärke	94,20 Proc. Wasser
" " Maisstärke	91,49 " "
" " Weizenstärke	87,77 " "

Die Prüfung des Steifungsvermögens erfolgte in nachstehender Weise. Es wurden Garne von einer bestimmten Nummer mit Kleister versetzt und nach erfolgter Trocknung in einem einfachen Klemmapparat so eingespannt, dass der Faden vertical stand. Hierauf wurde die Klemme, welche den Faden hielt, geöffnet und der Faden nach und nach emporgezogen und selbstverständlich stets an den Versuchsstellen geklemmt, bis er umbog und zwar so weit sich herabbeugte, dass seine Spitze mit der eingeklemmten Stelle genau horizontal stand oder etwas tiefer zu stehen kam, da sich bei diesem immerhin doch rohen Versuch eine genaue Horizontalstellung oft nicht erreichen liess, was für den vorliegenden Zweck auch gar nicht einmal nothwendig war. Die einzelnen Fäden wurden hierauf unter Berücksichtigung der

1) J. Wiesner, Dingl. Journ. CXC p. 154; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 464.

nöthigen Vorsichten gewogen, um die Menge des zur Steifung benutzten Kleisters zu erfahren. Man ist nun gewiss berechtigt, anzunehmen, dass bei einem bestimmten Procentgehalt an Kleister dessen Steifungsvermögen desto grösser ist, je länger der umgebogene Faden ausfiel. Zur Bestimmung musste ein Garn gewählt werden, welches in seiner Steifheit selbst die möglichste Gleichmässigkeit zeigte. Zu diesem Behufe wurde eine Reihe von Leinengarnen aus den Spinnereien von Marshall & Co. in Shrewsbury hergenommen und die Fadenslänge ermittelt, welche bei verticaler Einstellung im Klemmapparat sich gerade bis zur oder etwas unter die Horizontale herabbeugte. Es stellte sich heraus, dass das Garn Nr. 25 die grösste Gleichmässigkeit in der Steifung zeigte und dieses wurde deshalb zur Untersuchung gewählt. Wahrscheinlich war dieses Garn selbst unter den zum Versuch genommenen am gleichmässigsten (schwach) gesteift. Von diesem Garn wurde eine Länge, die lufttrocken 1—2 Grm. wog, abgemessen und genau in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte diente zur Bestimmung des Wassergehaltes, welcher bei der zum Versuch dienenden zweiten Hälfte in Rechnung gebracht wurde. Die zweite Hälfte wurde in Stücke von 0,5 M. getheilt, mit grösster Sorgfalt mit Kleister behandelt und trocknen gelassen. Es wurden mehrfache Versuche angestellt, um an einer und derselben Probe die möglichst gleiche Steife hervorzubringen. Am zweckmässigsten erwies es sich, den Kleister zwischen die Finger zu nehmen und den Faden von oben nach unten und umgekehrt mehrmals durchzuziehen. Die lufttrockenen Fäden wurden hierauf in der oben angeführten Weise auf ihre Steifheit geprüft. An jeder mit Kleister behandelten Probe wurden zahlreiche Messungen vorgenommen. Nach erfolgter Messung wurden die Fäden getrocknet und durch Wägung die zur Steifung verwendete Kleistermenge ermittelt. Einige von diesen Messungen und Wägungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, wobei L die Länge des gesteiften umgebogenen Fadens und P die Gewichtsprocente des an den Fäden haftenden getrockneten Kleisters, bezogen auf das Gewicht des zum Versuch verwendeten getrockneten Garnes, bezeichnet.

I.		II.		III.	
Kartoffelstärkekleister		Maisstärkekleister		Weizenstärkekleister	
L	P	L	P	L	P
208,0 Millim.		217,5 Millim.		192,0 Millim.	
208,5 "		218,0 "		196,5 "	
209,0 "		219,0 "		209,0 "	
210,0 "	15,6%	224,0 "	7,6%	212,0 "	7,9%
213,0 "		224,0 "		220,5 "	
217,5 "		225,0 "		230,0 "	
220,0 "		230,0 "		230,5 "	
224,0 "		231,5 "		236,0 "	
Mittel 213,6 Millim.		Mittel 223,7 Millim.		Mittel 215,8 Millim.	

Mittl. Länge aus anderen Beobach- tungen	p	Mittl. Länge aus anderen Beobach- tungen	p	Mittl. Länge aus anderen Beobach- tungen	p
140,3 Millim.	4,2%	159,2 Millim.	2,8%	132,2 Millim.	2,8%
178,2 „	9,1	179,5 „	4,9	147,0 „	4,2

Aus diesen und zahlreichen anderen Bestimmungen ergibt sich:

1. dass das Steifungsvermögen der Maisstärke bei gleicher Bereitung und gleicher Menge des zum Steifen verwendeten Kleisters grösser als das der Weizenstärke und dieses grösser als jenes der Kartoffelstärke ist;

2. ging aus allen Beobachtungen hervor, dass Kartoffel- und Maisstärke viel gleichmässiger als Weizenstärke steifen. Der Grund hierfür mag darin liegen, dass in der Weizenstärke, wie bekannt, zwei gänzlich verschiedene Arten von Stärkekörnern vorkommen, die sich wahrscheinlich im Körper ganz ungleich vertheilen, was bei Mais- und Kartoffelstärke nicht vorkommen kann, da dieselben durchaus aus Körnern zusammengesetzt sind, welche von einander nur graduell verschieden sind.

Ueber die Bestimmung der Stärke in Form von Traubenzucker hat O. Philipp¹⁾ Versuche angestellt. Nach den Untersuchungen von Musculus²⁾ soll die Bildung des Traubenzuckers aus Stärkemehl bekanntlich auf die Art stattfinden, dass sich letzteres unter Wasseraufnahme direkt in Traubenzucker und Dextrin spaltet, während man früher annahm, dass die Stärke sich zunächst in das isomere Dextrin umwandle und dass letzteres dann unter Wasseraufnahme in Traubenzucker übergehe. Um hierüber in Klarheit zu gelangen, stellte der Verf. (nach einem Referat Braun's in Wiesbaden) folgende Versuche an. Es wurde Stärke, deren Wassergehalt bestimmt war, mit Schwefelsäure so lange gekocht, bis keine Stärke mittelst Jodlösung nachgewiesen werden konnte, und darauf mit Hülfe von Kupferlösung der Zuckergehalt bestimmt. Man kochte nun so lange, bis durch Alkohol kein Dextrin mehr nachweisbar war und titrirte wieder. Die Operation nahm der Verf. in der Weise vor, dass er die mit Wasser angerührte Stärke in die fortwährende kochende Mischung von Wasser und Schwefelsäure eintrug. Die Neutralisation der Säure geschah durch kohlen sauren Baryt. 40 Grm. Stärke bei 120° erhitzt lieferten 7,0 Grm. Wasser. 5,084 Grm. Stärke lieferten 0,0139 Grm. weisse Asche.

Die übrigen Ergebnisse der Analyse sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

1) O. Philipp, Zeitschrift für Chemie III p. 400; Zeitschrift für analyt. Chemie 1867 p. 471.

2) Jahresbericht 1860 p. 335.

No.	Angewandte Stärke.	Angewandte englische Schwefelsäure.	Schwefelsäure in Proc. auf wasserhaltige Stärke.	Zeit des Kochens		Gehalt an wasserfreiem Zucker.	Zucker in Procenten auf wasserhaltige Stärke.
				bis Stärke verschwinden. (Jodreaktion = 0.)	bis Dextrin verschwinden. (Alkoholreaktion = 0.)		
1.	40Grm.	1,2 Grm.	3 Proc.	2h 45m	— —	20,08Grm.	52 Proc.
2.	"	"	"	— —	7h 30m	26,70 "	66,7 "
3.	"	2,4 "	6 "	1h 15m St. noch vorh.	— —	15,70 "	36,7 "
4.	"	"	"	— —	3h 0m	30,87 "	77,2 "
5.	"	4 "	10 "	1h 10m	— —	29,2 "	73,0 "
6.	"	"	"	— — St. noch vorh.	2h 35m	30,9 "	77,2 "
7.	"	4 "	10 "	— —	— —	25,6 "	64,0 "
8.	"	"	"	— —	2h 40m	31,5 "	78,75 "

Bei genauer Betrachtung dieser Versuche erkennt man, dass es ratsamer ist, sofern man nicht lieber für verschiedenen Gehalt an Schwefelsäure verschiedene Erklärungsformeln annehmen will, die einfachere Ansicht über die Bildung des Traubenzuckers: „isomere Umwandlung in Dextrin unter Aufnahme von Wasser zu Traubenzucker,“ festzustellen; zumal in neuerer Zeit die direkte Ueberführung von Dextrin in Traubenzucker durch Kochen mit Schwefelsäure durch Payen bestätigt wurde. Der Referent Braun macht darauf aufmerksam, dass des Verf.'s Versuche auch für die Bestimmung der Stärke in Form von Traubenzucker Beachtung verdienen, indem sie zeigen, dass bei Anwendung von zu wenig Schwefelsäure nicht alle Stärke in Traubenzucker übergeführt wird, somit also bei der Titrirung bedeutende Fehler entstehen können. Aus dem Versuche No. 8 ergibt sich, dass bei Anwendung von 10 Grm. Stärke 1 Grm. englische Schwefelsäure zur Traubenzuckerbildung erforderlich ist. Der Versuch lässt jedoch nicht ersehen, wie es kommt, dass trotz dem Verschwindensein von Dextrin zu wenig Stärke gefunden wird. 40 Grm. wasserhaltige Stärke, entsprechend 32,9892 Grm. wasser- und aschenfreier Stärke, haben, wie die Tabelle sagt, nur 31,5 Grm. wasserfreien Zucker geliefert, während 36,6547 Grm. hätten gefunden werden müssen. Da eine so erhebliche Differenz obwaltet, so ist dieselbe wol nicht einer mangelhaften Versuchsausführung zuzuschreiben, und verdient daher die Methode der Stärkmehlbestimmung in Form von Traubenzucker durch Fehling'sche Kupferlösung eine eingehende Prüfung!

Richard Forster¹⁾ untersuchte die im Handel vorkommenden Dextrinsorten. Wie bekannt, gehört eine vollständige Umwandlung der Stärke in Dextrin einerseits und die bei längerer Einwirkung stattfindende Ueberführung des Dextrins in Glycose zu den Schwierigkeiten, unter denen die industrielle Erzeugung des Dextrins, die Qualität des Produktes betreffend, zu leiden hat. Ausserdem ist die Verwendung dextrinartiger Fabrikationsprodukte in der Technik immer eine sehr specielle, und der Consument stellt, ausser dem geringen Preise, Anforderungen an dieselben, welche jedes Mal seinem besonderen Zwecke entsprechen und zum Theil Eigenschaften betreffen, welche über diejenigen des chemisch reinen Dextrins hinaus gehen; diesen muss der Fabrikant sein Produkt eigens anpassen, so dass es oft weniger die Aufgabe desselben ist, ein möglichst reines Dextrin im chemischen Sinne zu erzeugen, als ein Kleb- oder Verdickungsmittel etc. von ganz bestimmten Eigenschaften. Es ist dieses jedenfalls der Grund, warum nicht in grösserer Ausdehnung ein wenigstens in Wasser vollkommen lösliches, wenn auch nicht von Zucker befreites Dextrin in den Handel kommt, dessen Erzeugung im Grossen sonst keine beträchtlichen Schwierigkeiten im Wege ständen. Die besondere Verwendung für industrielle Zwecke hat daher nach und nach eine grosse Anzahl verschiedener dextrinartiger Produkte, von Leicome und Gommeline bis zur gebrannten Stärke, eingeführt, deren näherer Zusammensetzung man, der Natur der Sache gemäss, indess weniger Aufmerksamkeit widmete als ihrer jedesmaligen Tauglichkeit für den bestimmten Zweck. Der Verf. hat daher eine Reihe ihm gerade zugänglicher derartiger Produkte ihrem Gehalt an den wesentlichen näheren Bestandtheilen — nämlich Dextrin, Zucker, Unlöslichem und Wasser — nach untersucht. Die Zusammenstellung der erlangten Resultate beweist augenfällig, wie sehr abweichend die unter dem gemeinsamen Gattungsnamen Dextrin gewöhnlich vereinigten Handelsprodukte zusammengesetzt sein können. Da alle Versuche nach demselben Schema ausgeführt wurden, so führt der Verf. die angewendete Methode nur an einem Beispiele — Gommelin I —, und zwar unter Zugrundelegung der dabei direkt gefundenen Zahlenwerthe, durch.

a) *Bestimmung des Trockengehaltes.* Von dem lufttrocknen, frisch der Verpackung entnommenen Gommelin wurden 2,843 Grm. im Trockenrohre und durch Thermostaten regulirtem Oelbade so lange bei 110° C. im durch Schwefelsäure getrockneten Luftstrome erhitzt, bis nach dem letzten dreistündigen Trocknen sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigte. Das so entwässerte Dextrin wog nun noch

1) Richard Forster, Dingl. Journ. CXC p. 133; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1653; Chem. Centralbl. 1869 p. 109.

2,448 Grm. Es enthalten demnach 100 Gewichtstheile lufttrockner Substanz 86,11 Proc. trocknes Dextrin und 13,89 Proc. Wasser.

b) *Bestimmung des löslichen Antheiles.* Zur Bestimmung des in Wasser löslichen Antheiles wurden 50 Grm. des lufttrocknen Dextrins, entsprechend nach der vorigen Ermittlung 43,055 Grm. Trockensubstanz und 6,945 Grm. hygroskopischer Feuchtigkeit, in 500 Grm. Wasser suspendirt. In dieser Mischung befanden sich demnach 43,055 Grm. trocknes Gommelin neben 506,945 Grm. Wasser. Das Filtrat zeigte ein spec. Gewicht von 1,0240. Dieses würde nach Balling's Tabelle 6,00 Proc. Trockengehalt entsprechen. Der letztere wurde jedoch immer nochmals direkt, wie oben mitgetheilt, bestimmt, und in unserem speciellen Beispiele lieferten 4,006 Grm. des Filtrates 0,243 Grm. bei 110° C. bis zur Constanz getrockneten Rückstand, entsprechend 6,07 Procent. Es kommen also in diesem Filtrate auf je 100 — 6,07 = 93,93 Gewichtstheile Wasser 6,07 Gewichtstheile gelöster Trockensubstanz. Da nun im Ganzen 506,945 Grm. Wasser in der ursprünglichen Mischung vorhanden waren, so beträgt die Gesamtmenge der in Lösung übergegangenen Trockensubstanz:

$$\frac{506,945 \cdot 6,07}{93,93} = 32,76 \text{ Grm.}$$

Diese stammen aber von 50 Grm. lufttrocknen Gommelins her. Auf 100 Gewichtstheile des lufttrocknen Untersuchungsmaterials bezogen, wurden also 65,52 Proc. desselben an in Wasser gelöster, bei 110° C. getrocknet gedachter Substanz erhalten. Hiernach bestand das so weit untersuchte Gommelin also in 100 Gewichtstheilen aus:

Lösliche Bestandtheile . .	65,52
Unlösliche Bestandtheile . .	20,59
Wasser	13,89
	<hr/>
	100,00

Die unlöslichen Bestandtheile sind wesentlich unverändertes Stärkemehl; hingegen giebt die Lösung in den meisten Fällen bei der Prüfung mit Fehling'scher Kupferlösung eine namhafte Reaktion auf Traubenzucker, welcher sich auch durch Behandeln mit Weingeist in bekannter Weise leicht isoliren lässt. Da dieser Zuckergehalt die gewöhnlich von der Verwendung in der Industrie beanspruchten Eigenschaften des Dextrins wesentlich beeinflussen muss, so hielt der Verf. es für angemessen, die Grösse desselben in den einzelnen ihm zu Gebote stehenden Dextrinsorten besonders zu bestimmen.

c) *Bestimmung des Zuckergehaltes.* Von dem Filtrat der eben mitgetheilten Bestimmung des löslichen Antheiles waren zur Reduktion von 10 Kubikcentimetern Fehling'scher Lösung, entsprechend 50 Milligramm Traubenzucker — $C_{12}H_{22}O_{12}$ — , 9,15 Kubikcentimeter

erforderlich. Dasselbe hatte also bereits eine der Methode angepasste Verdünnung. Von diesem Filtrate waren nach dem Obigen im Ganzen vorhanden:

506,945 Grm. als Wasser
und ausserdem 32,760 „ als gelöste Trockensubstanz,
zusammen 539,705 Grm.,

und da nach dem Mitgetheilten die Flüssigkeit ein spec. Gewicht von 1,0240 hatte, so betrug das Filtrat dem Volumen nach, worauf wir zunächst reduciren müssen, da die Zuckerbestimmung nach dem Vo-

lumen ausgeführt wurde: $\frac{539,705}{1,0240} = 527,1$ Kubikcentimeter; da

ferner jede 9,15 Kubikcentimeter desselben 0,05 Grm. Traubenzucker enthielten, so waren in dem ganzen Filtrat an Zucker vorhanden

$$\frac{527,1 \cdot 0,05}{9,15} = 2,89 \text{ Grm.}$$

Diese waren wieder von 50 Grm. lufttrocknen Untersuchungsmaterials geliefert; es enthalten demnach 100 Gewichtstheile des lufttrocknen Gommelins 5,78 Procent Zucker.

Die Zusammensetzung dieses Gommelins war also den wesentlichen näheren Bestandtheilen nach:

Dextrin	59,74	} 65,52 löslich
Zucker	5,78	
Unlöslich in Wasser	20,59	
Wasser	13,89	
		100,00	

Eigentliches Dextrin fanden sich in diesem Produkte also nur ca. 60 Procent.

Der Verf. fügt nun die auf solche Weise mit den sechs Dextrinsorten, welche ihm zur Verfügung standen, erhaltenen Resultate in tabellarischer Zusammenstellung an, geordnet nach dem Gehalt an eigentlichem Dextrin.

	1. Dextrin, prima von Langensalza	2. Dunkel gebrannte Stärke	3. Dextrin, braunes	4. Gomme- lin	5. Dextrin, älteres	6. Hell gebrannte Stärke
Dextrin . .	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
Zucker . .	8,77	1,92*	7,67	5,76	1,42	0,24*
Unlösliches .	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,47
Wasser . .	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	7,95
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Bezüglich der Zuckerbestimmung in den beiden Sorten gebrannter Stärke erwähnt der Verf. jedoch, dass sich dieselbe wegen der tief braunen Färbung der Flüssigkeit nicht in der üblichen Weise aus-

führen liess. Um indess auch hier einigermassen einen Anhaltspunkt über die Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Substanzen zu haben, wog er das beim Sieden mit Fehling'scher Lösung erhaltene Kupferoxydul nach dem Trocknen bei 110° C. Bei der dunkel gebrannten Stärke waren 50 Grm. lufttrocknen Materials, entsprechend zufolge der direkten Bestimmung des Trockengehaltes: 46,16 wasserfreier Substanz und 3,84 Grm. Wasser, mit 500 Grm. Wasser behandelt. In der Mischung waren also 503,84 Grm. Wasser vorhanden. Ausserdem ergab die direkte Bestimmung die trocken gedachte, in Lösung übergegangene Substanz zu 36,175 Grm. Die Gesamtlösung, in welcher die ungelöst gebliebene Trockensubstanz suspendirt war, betrug also $503,841 + 36,175 = 540,016$ Grm. Das spec. Gewicht der Lösung ergab sich ferner zu 1,0248. Die Gesamtlösung hatte demnach ein Volumen von

$$\frac{540,016}{1,0248} = 525,431 \text{ Kubikcentimetern.}$$

Von derselben fällten nun 100 Kubikcentimeter 0,9635 Grm. Kupferoxydul. Die überhaupt vorhandenen 525,4 Kubikcentimeter Flüssigkeit würden also 1,9099 Grm. Kupferoxydul auszuschcheiden vermocht haben. Drückt man nun, da es sich hier nur um einen allgemeinen Vergleich und das mögliche Maximum der Zuckerbildung handelt, diese ausgeschiedene Kupferoxydulmenge, wie in den anderen in Vergleich gezogenen Dextrinproben, als Zucker — $C_{12}H_{12}O_{12}$ — aus, so werden die 1,9099 Grm. Kupferoxydul, da jede fünf Aequivalente ($5 \times 71,4 = 357$ Gewichtstheile) desselben einem Aequivalente wasserfreien Traubenzuckers (180 Gewichtstheilen) entsprechen, 0,96 Grm. Zucker anzeigen. Dieses ist aber noch der Zuckergehalt in 50 Grm. des lufttrocknen Materials; 100 Gewichtstheile desselben würden also 1,92 Proc. Zucker geliefert haben. Noch viel geringer, nämlich zu 0,24 Proc., ergab sich im Versuche der mögliche Zuckergehalt (wenn nämlich keine andere, das Kupferoxyd reducirende Substanz zugegen ist) in der hellgebrannten Stärke.

Wirft man noch einen Blick auf die tabellarische Zusammenstellung, so findet man, dass im Ganzen die Zusammensetzung der in den Handel gebrachten Dextrinsorten eine sehr wechselnde ist. Selbst das als ganz vorzüglich zu bezeichnende Dextrin von Langensalza enthält nur etwa drei Viertheile eigentliches Dextrin (d. h. lösliche, Fehling'sche Flüssigkeit nicht reducirende Substanz); ausserdem zeichnet sich dasselbe durch den geringen Wassergehalt (nur 5,6 Proc.) aus. Es war das trockenste aller untersuchten Proben und enthielt zugleich die geringste Menge unlöslicher Bestandtheile. Der Zuckergehalt betrug darin gleichwol gegen 9 Proc. Die ältere Dextrinprobe 5

ist auffallend durch ihren geringen Zuckergehalt. Sucht man in den vier hier in Betracht kommenden Dextrinsorten das Verhältniss zwischen Zucker und eigentlichem Dextrin auf, so ergibt sich, dass dasselbe kein constantes ist; vielmehr kommen auf einen Gewichtstheil Zucker an eigentlichem Dextrin im

älteren Dextrin . . .	35,6	Gewichtstheile
Gommelin	10,4	"
Dextrin von Langensalza	8,3	"
braunen Dextrin . . .	8,3	"

In den beiden Proben gebrannter Stärke ist die Zuckerbildung, in unserem Sinne, dagegen so gut wie verschwindend. Die hell gebrannte Stärke zeichnet sich endlich noch durch den enormen Gehalt (86,5 Proc.) an unlöslichen Bestandtheilen aus; nach dieser Richtung wäre dieselbe eben als nur wenig verändertes Stärkemehl zu bezeichnen. Von der dunkel gebrannten Stärke waren hingegen nahezu vier Fünftel bereits in Wasser löslich geworden. Das Zutreffen der spec. Gewichte der wässerigen Lösungen dieser Dextrinsorten mit der von Balling für Zucker und Dextrin zugleich gebrauchten Tabelle betreffend, so stimmte in dem eingangs betrachteten Beispiele des Gommelins der aus dem spec. Gewichte der Lösung nach Balling's Tabelle abgeleitete Extraktgehalt mit der direkten Bestimmung so gut wie vollkommen überein, so dass man geneigt sein könnte, in ähnlichen Fällen die langwierige direkte Bestimmung des gelösten Antheils durch die Benutzung der Balling'schen Tabelle zu umgehen. In den anderen Versuchen ergaben sich jedoch zum Theil nicht unerhebliche Abweichungen in dem Ergebnisse der beiden Bestimmungsarten. Der Verf. fügt daher noch die nach beiden Methoden erhaltenen Extraktmengen neben einander gestellt hier bei.

Balling	direkt
1) 7,229	7,473
2) 6,915	6,699
3) 6,498	6,602
4) 6,000	6,066
5) 4,149	4,789
6) 0,545	0,551

Im Allgemeinen fiel hier also die direkte Bestimmung etwas höher aus als die nach Balling aus dem spec. Gewichte abgeleiteten Werthe. Es findet hier folglich ein umgekehrtes Verhältniss statt, wie man es bei der Bestimmung des gleichfalls wesentlich aus Dextrin und Zucker bestehenden Bierextraktes beobachtet, wo die direkte Bestimmung den niedrigeren Extraktgehalt liefert.

Brotbereitung.

Die Brotbereitung mit chemisch bereiteter Kohlensäure¹⁾ ist von J. von Liebig²⁾ von Neuem empfohlen worden. Indem wir auf die einschlägige Literatur verweisen, führen wir nur die Vorschrift an, nach welcher in v. Liebig's Hause Kleienbrot hergestellt wird. Man wendet an:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 Zollpfund Getreideschrot | } 2 Roggenschrot,
1 Weizenschrot, |
| 5 Grm. doppelt-kohlensaures Natron, | |
| 20 Kubikcentimeter Salzsäure, | |
| 10 Grm. Kochsalz, | |
| 345 Kubikcentimeter Wasser. | |

(1 Zollpfund = 500 Grm.; 1 Maass bayr. = 1069 Kubikcentimeter; 1 Quart preuss. = 1145 Kubikcentimeter.) Die Salzsäure soll ein spec. Gewicht, mit dem Araemeter bei 15° gemessen, von 1,068 haben, und wird erhalten durch Vermischung der käuflichen arsenfreien Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht bei 15° Temp. mit ihrem gleichen Volumen Brunnenwasser. Die Salzsäure wird dem Wasser, das doppelt-kohlensaure Natron und Kochsalz werden dem Getreideschrot (dem Mehl) zugesetzt. Man beginnt damit, indem man das Mehl mit dem doppelt-kohlensauren Natron und Kochsalz sorgfältig und anhaltend mengt. Von diesem Gemenge wird etwa der fünfte Theil herausgenommen, und vorläufig beiseite gestellt. Mit den andern $\frac{4}{5}$ Mehl mischt man jetzt die ganze Menge Wasser (mit der Salzsäure) und verarbeitet es zum Teige; wenn der Teig ganz gleichförmig ist, setzt man das zurückgehaltene Fünftel Mehl zu, formt nach vollständiger Durchknetung die Laibe, und schickt sie zum Bäcker.

C. Puscher³⁾ macht den sehr beachtenswerthen Vorschlag, in vorstehender Vorschrift die Salzsäure durch Salmiak zu ersetzen, indem das bei der Backhitze sich bildende zweifach-kohlensaure Ammoniak entweicht und zugleich zum Auftreiben der Brotmasse beiträgt. Für 1 Zollpfund Getreideschrot solle man 4 Grm. Salmiak auf 5 Grm. Natronbicarbonat anwenden.

1) Jahresbericht 1858 p. 294.

2) J. von Liebig, Allgemeine Zeit. 1868 Beilage No. 11 und Hauptblatt No. 43; Chemic. News 1868 No. 465 p. 213; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 182, 183 u. 346; Polyt. Centralbl. 1868 p. 559, 619, 1055; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 39; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 74, 124, 276; Gewerbebl. für das Grossherzogth. Hessen 1868 p. 84.

3) C. Puscher, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 523; Polyt. Centralbl. 1868 p. 848.

Das Backpulver (*Yeast-Powdre*) von Horsford (in Cambridge in den Vereinigten Staaten), welches seit dem Jahre 1861 ¹⁾ auch in Deutschland bekannt ist und von R. Wagner ²⁾ in seinen technologischen Studien auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 nebst anderen Backpulvern erwähnt worden war, ist nun auch von J. von Liebig ³⁾ warm empfohlen worden. Das Horsford'sche Backpulver besteht aus zwei Präparaten in Pulverform, einem Säurepulver und einem Alkalipulver; das eine enthält Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk und Magnesia, das andere ist doppelt-kohlensaures Natron; beide Pulver sind weiss, mehligartig und jedes für sich in einem Umschlage verpackt; zum Gebrauch dient ein kleines Maassgefäss aus Weissblech in der Form, von zwei am Boden zusammengefügt stumpfen Kegeln von ungleicher Grösse. Wenn man Brot bereiten will, so wird für jedes Pfund Mehl das kleine Mässchen mit doppelt-kohlensaurem Natron, und das grössere mit dem Phosphorsäurepräparat gefüllt, und beide werden mit dem Mehle sehr sorgfältig gemischt, sodann das zur Teigbildung erforderliche Wasser zugesetzt, der Teig geformt und, ohne viel zu warten, die Laibe in den Ofen geschossen. Man kann damit leicht, wenn der Ofen vorher geheizt worden ist, in $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden fertiges Brot haben. Der Vorgang ist leicht verständlich; wenn die beiden Präparate mit dem Mehle gemischt sind, so tritt während der Teigbildung eine gegenseitige Zersetzung derselben ein; die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Natron und treibt die Kohlensäure aus, welche den Teig aufbläht und beim Backen das Brot porös macht.

Horsford bereitet seine Phosphorsäure aus gewaschenen, reinen, bis zur vollständigen Weisse gebrannten Knochen; sie werden fein gepulvert, mit einer genau bemessenen Menge Schwefelsäure digerirt, so dass 2 Drittel des vorhandenen Kalks neutralisirt und 2 Drittel der Phosphorsäure in Freiheit versetzt werden; der gebildete Gyps wird durch Filtration von der sauren Flüssigkeit getrennt und diese bis zur Honigconsistenz eingedampft; nach dem Erkalten erstarrt sie zu einer weichen krystallinischen Masse, welche aus saurem phosphorsaurem Kalk (und Magnesia) besteht. Vor dem Erstarren wird der honigdicken sauren Masse Stärkmehl zugemischt, so dass ein

1) Jahresbericht 1861 p. 366.

2) R. Wagner, Technolog. Studien auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867. Leipzig 1868 p. 109 (auch Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 146; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1134).

3) Beilage zur Allgemeinen Zeitung 1868 No. 353 p. 5391; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft in Berlin, II 1869 p. 4; Ann. der Chemie u. Pharmacie 1869 p. 37; Dingl. Journ. CXCI p. 160; Württemb. Gewerbeblatt 1869 p. 50.

fester, bröckeliger Teig entsteht, der in diesem Zustand in einem warmen Trockenraume vollständig von allem Wasser befreit werden kann; man hat alsdann eine schneeweisse feste Masse, die sich leicht in das feinste Pulver verwandeln lässt; sie zieht, richtig bereitet, kein Wasser an, und darf auch in feuchter Luft nicht schmierig werden. Dies ist die Säure des Horsford'schen Backpulvers, sie wird auf das doppelt-kohlensaure Natron gestellt, das ist: man ermittelt, wie viel von dem Säurepulver nöthig ist, um eingegebenes Gewicht doppelt-kohlensaures Natron so zu neutralisiren, dass die Mischung eine schwach saure Reaktion behält; auf 1 Gewichtstheil doppelt-kohlensaures Natron braucht man in der Regel $2\frac{1}{2}$ Gewichtstheil von dem Säurepulver, oder auch 3 bis $3\frac{1}{2}$ Gewichtstheil, wenn dieses mehr Stärkmehl enthält.

Die Anwendung des doppelt-kohlensauren Natrons ist für die Brotbereitung praktisch vielleicht zu rechtfertigen, allein der Theorie entsprechend sollte doppelt-kohlensaures Kali dazu genommen werden; das im Mehl fehlende Alkali ist nämlich Kali und nicht Natron. Der Geschmack des mit dem Kalisalz dargestellten Brodes ist auffallend verschieden von dem mit dem Natronsalz bereiteten; das erstere ist weit wohlschmeckender, aber der Preis des doppelt-kohlensauren Kali's ist über viermal höher als der des Natronsalzes, und seine Anwendung vertheuert das Brot. Dieser Umstand ist offenbar der Grund, warum Horsford das Natronsalz und nicht das Kalisalz in sein Backpulver aufnahm.

v. Liebig hat nun gefunden, dass sich das doppelt-kohlensaure Kali durch Chlorkalium in allem Brot ersetzen lässt, welches bei seiner Zubereitung einen Zusatz von Kochsalz empfängt, wie dies in den meisten Ländern üblich ist; denn beim Zusammenbringen von Kochsalz mit doppelt-kohlensaurem Kali setzen sich beide Salze um in doppelt-kohlensaures Natron und in Chlorkalium; eine kalt gesättigte Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali erstarrt, wenn Kochsalz zugesetzt wird, zu einem Brei von doppelt-kohlensaurem Natron, während Chlorkalium in der Flüssigkeit bleibt. Eine ganz gleiche Zersetzung geht in dem kochsalzhaltigen Backpulver, welches mit doppelt-kohlensaurem Kali bereitet ist, vor. Mit einer Mischung von doppelt-kohlensaurem Natron mit Chlorkalium zu gleichen Aequivalenten erreicht man also denselben Zweck; das Chlorkalium ist aber seit der Entdeckung der Kalisalzlager in Stassfurt eines der wohlfeilsten Kalisalze, und seine Anwendung hat keinen merklichen Einfluss auf den Preis des Brotes. Wenn man nun weiss, wieviel Säurepulver nöthig ist, um einen Gewichtstheil doppelt-kohlensaures Natron zu neutralisiren, so ist es jetzt leicht ein theoretisch richtig vorbereitetes Backpulver herzustellen.

Nach den von v. Liebig angestellten Versuchen hat man zur Herstellung eines guten Brotes auf 112 Zollpfund Mehl 1 Zollpfund doppelt-kohlensaures Natron nöthig. Angenommen, man habe gefunden, dass zur Neutralisation von 1 Gewichtstheil doppelt-kohlensauren Natrons 3 Theile Säurepulver erforderlich seien, so berechnet sich die Zusammensetzung des zu 1 Centner = 112 Zollpfund Mehl erforderlichen Backpulvers mit Zusatz von einer dem Natronsalz äquivalenten Menge Chlorkalium wie folgt:

Gewicht des Backpulvers für 1 Centner (bayerisch) Mehl:	
<i>Säurepulver.</i>	<i>Alkalipulver.</i>
1500 Grammen	500 Grammen doppelt-kohlensaures Natron
	448 „ Chlorkalium
	<hr/> 948 Grammen.

Setzt man zur Herstellung einer einfacheren Zahl dem Alkalipulver 57 Grm. Kochsalz zu, so hat man also zu 100 Pfd. Mehl 3 Zollpfund Säurepulver und 2 Pfd. Alkalipulver nöthig; zu 1 Pfd. Mehl 15 Grm. des erstern und 10 Grm. vom andern.

Auf 100 Pfd. Zollgewicht berechnen sich:

<i>Säurepulver.</i>	<i>Alkalipulver.</i>
1338 Grm.	446 Grm. doppelt-kohlensaures Natron.
	395 „ Chlorkalium.
	<hr/> 841 Grm.

Um runde Zahlen zu haben, kann man dem Säurepulver 62 Grm. Stärkmehl und dem Alkalipulver 59 Grm. Kochsalz zusetzen, in welchem Fall also zu einem Pfund Mehl 14 Grm. von dem erstern und 9 Grm. von dem Alkalipulver genommen werden müssen.

Was die Anwendung des Backpulvers zur Brotbereitung betrifft, so ist die einfachste Methode die: dass man das dem Gewichte des Mehls entsprechende abgewogene Backpulver mit einer Handvoll Mehl mischt, und mittelst eines feinen Siebs in das Mehl einsiebt, während beide beim Einsieben und nachher noch sehr sorgfältig mit einander gemengt werden; von der innigen Mischung des Mehls mit dem Pulver hängt die mehr oder minder poröse Beschaffenheit des Brotes ab. Man setzt alsdann der Mischung Wasser zu, um den Teig zu bilden, formt, ohne viel zu kneten, die Laibe und schiesst sie in den Ofen. Die richtige Temperatur zum Backen muss durch ein paar Backversuche ermittelt werden; ist der Ofen zu heiss, so reissen die Laibe und bekommen Kröpfe.

Das nach dieser Methode bereitete Brot ist von normalem Aussehen, aber schwerer als das gewöhnliche Bäckerbrot; das letztere ist grossblasig und fällt durch sein grösseres Volumen mehr in die Augen.

Nach der folgenden Methode, die allerdings etwas umständlicher ist, erhält man mit dem Backpulver ein dem schönsten Bäckerbrot ähnliches Brot. Man theilt das Mehl und das zur Teigbildung erforderliche Wasser in zwei gleiche Theile, setzt der einen Hälfte Wasser das Säurepulver und der andern Hälfte Wasser das Alkalipulver zu, und rührt von Zeit zu Zeit um. Das Wasser, welches dem Säurepulver zugesetzt wird, kann heiss sein, das andere muss kalt gehalten werden. Man knetet jetzt die eine Hälfte Mehl mit dem Säurewasser, und sodann die andere Hälfte mit der Lösung des Alkalipulvers zum Teig an, und wenn dies geschehen ist, knetet man beide Teige mit einander zusammen. Wenn die Teige zu steif werden, so setzt man etwas Wasser, bei zu weichem Teig etwas Mehl zu. Auf 100 Zollpfund Mehl hat man in der Regel 32 bis 33 Liter Wasser nöthig. Bei Anwendung dieses Verfahrens verliert der Teig kein oder nur wenig Gas. Hierbei ist die sorgfältige Mischung beider Teige von Wichtigkeit; geschieht sie nachlässig, so bekommt das Brot hie und da braune Streifen.

In Fällen, wo man keinen Sauerteig hat, und für Haushaltungen, in denen man das saure Bäckerbrot nicht liebt, liegt der Vortheil, welchen die Verwendung des Backpulvers bringt, auf der Hand; die Einwendung, dass das Brot hierdurch vertheuert werde, hat für den Einsichtigen wenig Gewicht; man erhält durchschnittlich 10 bis 12 Proc. mehr Brot als beim gewöhnlichen Verfahren, wodurch schon ein Theil der Ausgabe für das Backpulver gedeckt wird; aber der Hauptvortheil beruht in der grösseren Nährhaftigkeit des damit gewonnenen Brotes, die man, um eine richtige Rechnung zu machen, mit in den Ansatz bringen muss. Im Grossen bereitet kann das Pfund Backpulver kaum höher als 15 bis 18 Kr. kommen, und wenn man sich denkt, dass 100 Pfd. Mehl nur 10 Proc. an Nährwerth dadurch gewonnen, so ist die ganze Ausgabe für das Backpulver schon im Brote gedeckt. Darüber muss man Versuche und die Erfahrung entscheiden lassen. Die Anwendung des Backpulvers zu Küchengebäcken hat der Verf. nicht weiter verfolgt; in den Vereinigten Staaten wird übrigens das Horsford'sche Backpulver zu jeder Art von Gebäcken verwendet, am meisten im Gebrauch ist das dort im Handel vorkommende „*Self raising flour*“, eine zum Brotbacken dienende Mehlsorte, welche das fertige Backpulver im richtigen Verhältniss bereits beigemischt enthält. Die Hausfrauen in New-York kaufen dieses Mehl, formen mit Wasser den Teig und backen die Laibe in ihren gewöhnlichen Küchenöfen. Nach einer Mittheilung von Horsford ist im Jahre 1867 eine Million Pfund von seinem Backpulver verkauft worden; er hat seine Professur in Cambridge jetzt aufgegeben, um sich ganz der Fabrikation desselben zu widmen. v. Liebig ist kaum zweifelhaft

darüber, dass das neue Backverfahren, wenn auch erst im Verlaufe von ein paar Jahren, von der Bäckerei aufgenommen werden wird. Mit dem Ausschluss des Gährungsprocesses fällt das Haupthinderniss hinweg, welches dem industriellen Betrieb des Bäckergewerbes entgegenstand; dieser Vorthail kann nicht hoch genug angeschlagen werden. Das Brot kann mit Hülfe des neuen Backverfahrens wie Schiffszwieback fabrikmässig bereitet werden, ähnlich wie dies in den grossen Bäckereien in Portsmouth geschieht, wo drei Arbeiter, einer am Ofen und zwei an der Knetmaschine, genügen, um 20,000 und mehr Rationen Zwieback täglich herzustellen ¹⁾).

In seiner Schilderung über die landwirthschaftlichen Gewerbe auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 berichtet C. Thiel ²⁾ über die Knetmaschinen und Backöfen ³⁾. Viele Industriezweige haben sich in den letzten Jahrzehnden durch Einführung von Maschinen u. s. w. in ihren Betriebsverhältnissen gänzlich umgestaltet. In innigem Zusammenhang damit gelangte der Grossbetrieb zur Herrschaft, zeigte sich die Nothwendigkeit einer grösseren Intelligenz, einer gründlicheren Bekanntschaft mit den Lehren der Wissenschaft bei ihrem Betrieb. Von diesen Veränderungen, diesen Bewegungen zeigt sich die Bäckerei, besonders in Deutschland, noch sehr wenig berührt. Von einigen Verbesserungen in der Einrichtung der Backöfen abgesehen, welche nur sehr langsam Eingang fanden und sogar heute nicht überall eingeführt sind, erfolgt die Bereitung des Brotes noch in der alten Weise, weder die Knetmaschinen, noch die neueren Backofensysteme, noch der Grossbetrieb haben bei der Bäckerei allgemeinen Eingang gefunden. Diese Verhältnisse sind wol in erster Linie der Macht der Gewohnheit zuzuschreiben, indem nicht allein die Bäcker, sondern auch das Publikum jede Veränderung in der Bereitung, sowie in der Qualität des Brotes mit einem gewissen Misstrauen aufnehmen, so dass jede Verbesserung, mag sie noch so vortheilhaft sein, sich nur höchst langsam Bahn zu brechen vermag. Auf der andern Seite ist auch nicht zu verkennen, dass die Knetmaschinen, sowie die

1) Auf Freiherrn v. Liebig's Veranlassung wird das Phosphorsäurepräparat in den chemischen Fabriken von Georg Karl Zimmer (vormals C. Clemm-Lennig) in Mannheim und von Dr. L. Cl. Marquart in Bonn im Grossen dargestellt.

2) C. Thiel, Zeitschrift für die landwirthschaftl. Vereine in Hessen 1868 p. 104; Gewerbebl. für Hessen 1868 No. 26 p. 201; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 144; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1114.

3) Vergl. über den nämlichen Gegenstand die Relation von R. Uhl, Oesterreich. Ausstellungs-Bericht, Wien 1868 Lieferung 7 p. 221; von Lebaudy, Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VIII p. 351 und von A. Husson und L. Foulbert, ibid. Tome XI p. 85.

neueren brauchbaren Ofensysteme den Grossbetrieb bedingen, in ihrer Konstruktion oder ihren Einrichtungen noch vielfach Unbequemlichkeiten bei ihrem Betrieb veranlassen, eine Veränderung in der Beschaffenheit, der Qualität des Brotes im Gefolge haben, und wol auch vielfach bezüglich ihrer qualitativen Leistungen noch Manches zu wünschen übrig lassen.

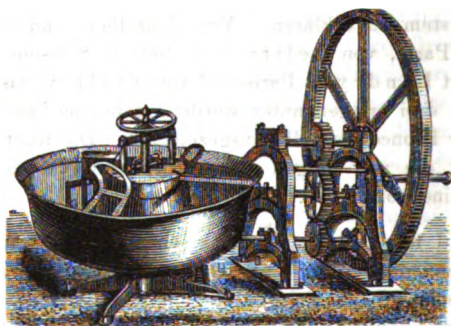
Auf der Ausstellung zeigte sich Frankreich als das Land der Knetmaschinen, indem 15 französische Aussteller solche Maschinen eingesendet hatten, während mit Ausnahme von Amerika kein anderes Land Aussteller von Knetmaschinen aufwies. Mehrere Knetmaschinen waren in Bäckereien im Betrieb, und gaben so Gelegenheit, ihre Konstruktion, ihre Leistungsfähigkeit beurtheilen zu lassen. Sie sind sämtlich bekannter Konstruktion, trotzdem sich hier auch eine grosse Neigung geltend machte, eine kleine Veränderung derselben sofort als ein neues System zu erklären. Von denselben sind die von O. J. Roland zu Paris, von Deliry *père et fils* zu Soissons (Aisne), von Lebaudy et Landry zu Paris und von Thilloy daselbst hervorzuheben; die drei erstgenannten wurden, nebenbei bemerkt, von der Jury mit der Bronze-Medaille ausgezeichnet. Die Knetmaschine von Thilloy ist die mit einigen wenig erheblichen Verbesserungen versehene Maschine von Roland.

Roland fertigt jetzt die Arme seiner Maschine statt aus Guss-eisen aus Schmiedeeisen, da das erstere nicht die gehörige Festigkeit besitzt und sehr oft den Teig durch seine Oxydationsprodukte verunreinigt, welche überdies das Gehen des Teigs beeinträchtigen können. Er hat ferner den Mechanismus in der Art verändert, dass die Arme vor- und rückwärts bewegt werden können. Die grösste Nummer seiner Maschinen, für 350 Kilo Teig und für Maschinenbetrieb eingerichtet, kostet 1400 Franken. Die beiden kleinsten, für Handbetrieb eingerichtet, zu 150 und 80 Kilo Teig per Operation, kosten 800 und 350 Franken. Ausserdem führt Roland mehrere Modelle vor, darunter eines mit ringförmigem Trog (*cuve circulaire*). Er legt ein besonderes Gewicht auf das Ausziehen des Teigs, um demselben möglichst viel Luft einzuverleiben, während er, auf ausgedehnte Versuche gestützt, zu dem Schluss gelangt ist, dass das vielfach für nothwendig erachtete Ruhen des Teigs beim Kneten nicht erforderlich ist, sondern das Kneten so rasch als möglich erfolgen muss. In einer erheblichen Anzahl Bäckereien von grösserem Umfange haben seine Maschinen bereits Eingang gefunden; ihre Arbeit, ihre Leistungsfähigkeit wird sehr gerühmt, dagegen auch von verschiedenen Seiten der Vorwurf gemacht, ihr Mechanismus sei zu complicirt, dem Betrieb hinderlich u. s. w. Dieser Aussteller führt schliesslich sein bekanntes

Aleurometer vor, dessen Gebrauch bei den Bäckern noch nicht die wünschenswerthe Verbreitung gefunden hat

Die Knetmaschine von Deliry père et fils zu Soissons (Fig. 32) ist bereits seit etwa 10 Jahren bekannt, scheint aber zuerst in den letzten Jahren eine grössere Beachtung gefunden zu haben. Sie besteht aus einem rotirenden ringförmigen Trog aus Gusseisen, mit einem sich vertical drehenden Knetter in Form eines Rahmens und zwei sich horizontal drehenden Ausziehern (allongeur) in Form von schraubenförmig gebogenen Flügeln; hinter dem einen derselben ist ferner ein Abstreicher angebracht. Der Mechanismus, welcher die Bewegung dieser Theile vermittelt, ist unter dem Trog angebracht, und mittelst einer einfachen Vorrichtung können Knetter, Auszieher

Fig. 32.



und Abstreicher aus dem Trog gehoben und so nach dem Kneten der Teig vom Trog aus gewogen und zu Laiben geformt werden. Jedenfalls muss die ganze Konstruktion dieser Maschine als eine sehr zweckmässige bezeichnet werden, da sie ein Nachhelfen während des Knetens gestattet, überhaupt bequem und beim Betrieb nicht störend ist. Die kleineren Nummern dieser Maschinen sind für den Handbetrieb ganz geeignet, da sie sehr wenig Kraft in Anspruch nehmen sollen. Je nach ihrer Grösse, sowie je nach ihrer Montirung ist ihr Preis ein verschiedener. Mit feststehendem Mechanismus und für Maschinenbetrieb eingerichtet, kostet:

Nr. 1	bei 1,9 Meter Durchmesser	zu 500 Kilo Teig	1400 Franken,
" 2	" 1,6 " "	" 250 " "	1200 "
" 3	" 1,35 " "	" 150 " "	800 "

Mit entfernbarem Mechanismus kosten die beiden ersten Nummern 1600 und 1500 Franken. Die Nummer 2 für Handbetrieb eingerichtet und mit entfernbarem Mechanismus kostet 1700 Franken, ohne

die letztere 1400 Franken. Die Konstruktion derselben wird durch die Figur 32 verdeutlicht. Der mittelst dieser Maschinen dargestellte Teig zeigt eine grosse Gleichmässigkeit und durchweg befriedigende Beschaffenheit. Ihre einfache Konstruktion, sowie ihre Leistungsfähigkeit macht sie auch für Feldbäckereien empfehlens- oder wenigstens beachtenswerth.

Die Knetmaschine von Lebaudy et Landry steht in ihrer Konstruktion der Deliry'schen sehr nahe. Sie war ebenfalls in Betrieb zu sehen, aber nähere Details waren nicht zu erhalten. Beide Maschinen mit rotirendem Trog und verdecktem Mechanismus bezeichnen jedenfalls einen nicht unwichtigen Fortschritt in der Verbesserung der Knetmaschinen überhaupt, da durch dieses System eine grössere Bequemlichkeit beim Betrieb erzielt wird.

Die Teigbearbeitungsmaschinen der im Park eingerichteten amerikanischen Biscuitbäckerei von Bacon zu Boston sind ebenfalls von Interesse; da hier 2 verschiedene Maschinen zum Herstellen des Teigs nach einander in Anwendung kommen, nämlich eine sehr einfache Knetmaschine mit geraden Armen, welche den vorher in einem Backtrog angerührten, etwas dünnflüssigen Teig empfängt, um ihm die zur richtigen Consistenz nothwendige Menge Mehl zu incorporiren. Nachdem dies geschehen, passirt er mehrmals ein einfaches eisernes Walzwerk mit verstellbaren glatten Walzen, um die für Biscuit geeignete Beschaffenheit zu erhalten. In derselben Bäckerei, sowie in der österreichischen und einer französischen sind ferner die in Betrieb befindlichen Teigtheilmaschinen von einigem Interesse. Für kleines Backwerk bestimmt, leisten sie vortreffliche Dienste. Sie besitzen einen rotirenden Cylinder, welcher aus dem ihm zugeführten ausgewalzten Teig die einzelnen Abschnitte aussticht und auf ein Tuch ohne Ende gelangen lässt.

Von den ziemlich zahlreichen Backöfen auf der Pariser Ausstellung sind zwei von grösserem Interesse; nämlich der in der österreichischen Bäckerei von Valentin Wanner betriebene, sowie der von Joly de Marval zu Paris, welcher in der Proviantanstalt nahe beim internationalen Theater im Park benutzt wird. Der letztere ist keineswegs eine neue Erfindung, da bereits im Jahre 1851 Perkins¹⁾ dasselbe System bei Backöfen in Anwendung brachte. Die Heizung des Ofens geschieht durch heisses Wasser, indem ein damit gefülltes Röhrensystem aus Eisen die Gewölbe und Sohle des Ofens rostartig durchzieht. Dasselbe steht in unmittelbarer Verbindung mit einer schlangenartig gewundenen Röhre in einem etwas tiefer angelegten Heizraum. Sämmtliche Röhren sind mit Wasser ge-

1) Jahresbericht 1866 p. 375.

füllt, welches beim Erwärmen der im Heizraum befindlichen Röhre in rasche Bewegung gesetzt, indem der in der Schlangenhöhre des Heizraums befindliche Antheil beim Erwärmen specifisch leichter wird und im Aufsteigen in den Backraum gelangt, daselbst seine Wärme abgibt, allmählich wieder specifisch schwerer wird, die tiefer liegenden Theile des im Backofen befindlichen Röhrensystems durchströmt, um dann von Neuem das gleiche Spiel zu beginnen. Sowol die Backtemperatur, sowie die Nothwendigkeit, das Röhrensystem mit Wasser stets gefüllt zu halten, erfordert einen sehr hohen Druck, wie man angiebt, von 50 und mehr Atmosphären. Dieser hohe Druck ist wol als die schwächste Seite dieses Systems anzusehen, da ein vollständiges Dichthalten des Röhrensystems unter diesen Verhältnissen wol nur mit grossen Anstrengungen zu erreichen ist. Auf der andern Seite nähert sich dieser Ofen in seiner Einrichtung sehr den gewöhnlichen Backöfen, deren Gewölbe und Sohle beim Backen in einer Weise bekanntlich wirken, welche bei den Oefen mit Luftheizung nicht zu erreichen ist. Es soll ferner dieser Ofen nur $\frac{1}{4}$ des Brennmaterials der gewöhnlichen Oefen, gleiche Betriebsverhältnisse vorausgesetzt, erfordern. Was die Anlage- und Reparaturkosten dieses Ofens betrifft, so werden sie schwerlich denen eines Ofens mit Luftheizung nachstehen, wenn sie überhaupt nicht höher sind. Der Ofen von *Wochenmayr*¹⁾ in Krems (Oesterreich) [durch *W. F. Exner's* Beschreibung in weiteren Kreisen bekannt] gehört zur Classe der Muffelöfen. Er besitzt eine geneigte Sohle, ein Thermometer und eine Vorrichtung zum Einspritzen von Wasser, zum sogenannten Schwellen. Er ist besonders für kleineres Gebäck geeignet. Die mit einem solchen Ofen in Wien angestellten Versuche gaben sehr befriedigende Resultate, und der Besitzer der österreichischen Bäckerei war ebenfalls mit seinen Leistungen sowie seinem Brennmaterial-Verbrauch zufrieden. Ueber diesen letzteren Punkt waren leider keine bestimmten Angaben zu erhalten. Bei einem kurzen Rückblick auf die Backöfen wird man zugestehen müssen, dass man bis jetzt noch zu keiner allgemein ausfuhrbaren Construction gelangt ist, welche gleichzeitig die Vortheile der älteren Oefen bei geringem Verbrauch an Brennmaterial, geringeren Anlagekosten und grösserer Reinlichkeit gewähren.

Die Heisswasserheizung für Backöfen²⁾ ist von *Wieghorst*³⁾ mit vielem Erfolge an mehreren Orten Deutschlands eingeführt worden.

1) Jahresbericht 1867 p. 422.

2) Jahresbericht 1866 p. 375.

3) Gewerbeblatt für Hessen 1868 p. 266; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 266 u. 506.

Zucker.

a) Statistisches und Volkswirtschaftliches.

Rübenzuckerproduktion im Zollvereine. Die Produktion an Rübenzucker betrug

1864/65 3,413,214 Ctr.

1865/66 3,713,912 „

1866/67 4,024,818 „ (aus 50,712,709 Ctr. versteuerter Rüben),

1867/68 3,902,041 „

aus 48,775,518 Ctr. Rüben. Von den 3,9 Millionen Ctr. Zucker gingen 677,223 Ctr. ins Ausland. Der Rest brachte eine Steuer von 9,908,879 Thlr. auf.

Oxland¹⁾ berichtet, dass man auch in England begonnen habe, Rübenzucker darzustellen.

b) Rübenzuckerfabrikation.

Ferd. Knauer (in Gröbers) hat eine Maschine construiert und patentirt erhalten, welche auf eine äusserst sinnreiche Weise die specifisch leichteren Rüben von den specifisch schwereren trennt. Knauer hat die Maschine in der Voraussetzung construiert, dass die specifisch schwereren Rüben stets den relativ höchsten Zuckergehalt haben; eine Annahme, die ziemlich allgemein verbreitet ist und in der That viel Bestechendes hat. Auf Anordnung des Directoriums des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein hat C. Scheibler²⁾ diese Annahme im chemischen Laboratorium des Vereins einer experimentellen Prüfung unterzogen und über die Resultate eingehend berichtet. Wir entnehmen der Arbeit nur die Schlussfolgerungen:

- 1) Das specifische Gewicht des Rübenkörpers ist ohne Ausnahme kleiner, als das specifische Gewicht des in demselben befindlichen Saftes.
- 2) Das specifische Gewicht der Rüben schwankt für die grössere Mehrzahl derselben (etwa 85 Proc.) innerhalb der Grenzen 1,0300 und 1,0600; es kann in einzelnen Fällen sinken bis auf 1,0100 und steigen bis gegen 1,0700.

1) Oxland, Chem. News 1868 No. 428 p. 83.

2) C. Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XVII p. 625; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 358; Polyt. Centralbl. 1868 p. 496.

- 3) Schwere Rüben (von 1 bis 2 Pfd. Gewicht) zeigen im Allgemeinen ein niedrigeres specifisches Gewicht und einen kleineren Werthquotienten ihres Saftes, als leichte Rüben (von $\frac{1}{2}$ Pfd. und darunter).
- 4) Specifisch schwere Rüben zeigen im Allgemeinen einen kleineren Nichtzuckergehalt und besseren Zuckerquotienten des Saftes, als specifisch leichte Rüben; doch scheint dieser Zusammenhang ein um so weniger zutreffender zu werden, je leichter die Rüben sind.
- 5) Die gleichzeitig in den Rüben neben ihrem Saft sich vorfindende Luft schliesst die Möglichkeit einer Abscheidung schlechter Rüben von verarbeitungswürdigen, durch ein auf das specifische Gewicht derselben sich gründendes Verfahren aus.
- 6) Es scheint jedoch immerhin empfehlenswerth, für die Samenzucht Rüben von hohem specifischen Gewicht auszuwählen.

C. Scheibler¹⁾ macht vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben. Sie lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und gehört zu den Glycosiden.

Gebr. Brissonneau und Bertholomey²⁾ brachten Verbesserungen an der Schleudermaschine (Centrifuge) an, welche im Wesentlichen darin bestehen, dass der Austritt der Luft aus dem Mantel durch einen Schlitz im Mantel, so dass die Luft in horizontaler Richtung austreten kann, erleichtert wird.

Aehnlich dem Leplay'schen Verfahren³⁾ der Extraction des Zuckers aus den Rüben ist die Methode von Boivin u. Loiseau⁴⁾. Letztere benutzen zur Abscheidung des Zuckers das von ihnen entdeckte *Kalkhydrocarbonat-Saccharat*⁵⁾ bestehend aus 43 Proc. Zucker, 40 Kalk und 17 Kohlensäure. Man erhält diese Verbindung, wenn man durch ein Gemisch von 200 Kilogr. eines 60 Proc. Zucker enthaltenden Syrupe und 120 Kilogr. Aetzkalk, der als dicker Brei eingetragen wurde, Kohlensäure streichen lässt, dann allmählig 20 Liter lauwarmes Kalkwasser zusetzt und mit dem Einleiten der Kohlensäure aufhört, wenn sich auf der Flüssigkeit ein Häutchen von kohlensaurem Kalk bildet, oder besser wenn das Filtrat nur noch 0,3 Grm. Kalk im Liter enthält. In Kalk-

1) C. Scheibler, Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin 1868 p. 58; Journ. für prakt. Chemie CIII p. 458; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 433; Chem. Centralbl. 1868 p. 1041.

2) Gebr. Brissonneau u. Bertholomey, Génie industriel 1868 Août p. 59; Dingl. Journ. CXG p. 23.

3) Jahresbericht 1867 p. 433.

4) Boivin u. Loiseau, Génie industriel 1868 Août p. 81; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 501; Chem. Centralbl. 1868 p. 1002.

5) Jahresbericht 1865 p. 472.

wasser ist die Verbindung nicht löslich. Man erhitzt behufs der leichteren Filtration auf etwa 75° und trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit; aus der Lösung stellt man die Salze dar. Je reicher die Flüssigkeit an Zucker ist, desto mehr Zucker wird niedergeschlagen. Aus Rüben- und Rohrsäften gewinnt man etwa nur 50 Proc. des Zuckers, aus Syrupen oder Melassen dagegen 80 Proc. Die Mutterlaugen werden daher zum Löschen des Kalks oder statt des warmen Kalkwassers zum Verdünnen gebraucht, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, da diese Laugen immer salzreicher und das Produkt immer unreiner wird, so dass es gewaschen werden muss.

In England will man die Elektrizität zum Bleichen von Zuckersaft verwenden. Dazu bemerkt Scheibler¹⁾ dass es sehr fraglich erscheine, ob dieses Ersatzmittel für Thierkohle billiger als diese sei. Denn es werde nur ein sehr starker Strom Elektrizität allenfalls eine Wirkung ausüben können, da die Zuckerlösungen sehr schlechte Elektrizitätsleiter seien. Scheibler vermuthet vielmehr, dass, eine mit Hilfe der Elektrizität stark ozonisirte Luft durch die Zuckersäfte geleitet werde, um dadurch die leicht oxydirbaren, färbenden organischen Stoffe zu zerstören, also zu bleichen.

In einer längeren Abhandlung giebt C. Stammer²⁾ Bemerkungen über die Methode der Ausbeute-Bestimmung in Rübenzuckerfabriken. Dieselben beziehen sich auf die Bestimmung des Zuckergehaltes der Rüben und die Bestimmung der Füllmasse nach Menge und Zuckergehalt, wodurch man zur definitiven Feststellung des Ausdrucks gelangt. Die treffliche Arbeit gestattet leider keinen Auszug.

C. Stammer³⁾ construirte einen sehr zweckmässigen Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes der Füllmasse, des Syrops etc., hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei.

E. F. Anthon⁴⁾ beschreibt ein instruktives Beispiel der Diffusion. Schichtet man auf normale Melasse (mit ungefähr 50 Proc. Zucker, 20 anderen organischen Stoffen, 10 Salzen und 20 Wasser) vorsichtig reinen farblosen Klärsel, so nimmt man bald ein Aufsteigen der in der Melasse enthaltenen fremden Stoffe in das Klärsel wahr und zuletzt haben sich beide Schichten gleichmässig gefärbt. Bei längerem Stehen und bei Abschluss der Verdunstung be-

1) Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1868 p. 636; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 388 u. 448.

2) C. Stammer, Dingl. Journ. CXC p. 402—421.

3) C. Stammer, Dingl. Journ. CXC p. 474.

4) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 242; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1520; Chem. Centralbl. 1868 p. 998.

deckt sich aber die Wand der Röhre genau bis zu der Höhe, welche die Melasse einnahm, mit Zuckerkrystallen. Diese Erscheinung erklärt sich aus dem Umstande, dass die Melasse eine übersättigte Zuckerlösung ist, in welcher der Zucker durch die Zähigkeit der Masse, welche durch fremde Stoffe veranlasst ist, am Krystallisiren verhindert ist; in das mit Zucker gesättigte Klärsel diffundirt nun kein Zucker, wol aber ein Theil der fremden Stoffe, die Melasse verliert ihre Zähigkeit und der im Ueberschusse gelöste Zucker kann auskrystallisiren. Eine Melasse, welche mehr als die doppelte Menge des Wassers an Zucker enthält, ist eine übersättigte Zuckerlösung.

Leo Taussig¹⁾ giebt eine ausführliche Beschreibung des Dubrunfaut'schen Verfahrens der Zuckergewinnung durch Osmose²⁾. I. Die Beobachtung, dass die verschiedenen, die Melasse zusammensetzenden Substanzen eine verschiedene Diffusionsfähigkeit besitzen, dass es insbesondere die anorganischen Salze, wie das Chloralkalium, das salpetersaure Kali, sowie die entsprechenden Natronsalze sind, welche am leichtesten und darum am schnellsten diffundiren, dass es andererseits auch gerade vorzugsweise diese Salze sind, welche bei dem in der Melasse enthaltenen Rohzucker das Krystallisiren verhindern, dies sind die Grundgedanken, welche Dubrunfaut in Paris bei dem ihm patentirten Verfahren der Zuckergewinnung durch „Osmose“ geleitet haben. Die Melasse, aus welcher man einen Theil des darin enthaltenen Zuckers gewinnen, der Syrup, dessen Zuckerausbeute man vergrößern will, wird mit einer gewissen Menge Wasser in Berührung gebracht, getrennt jedoch von diesem durch ein Mittel, welches für gewöhnliche Filtration nicht durchdringlich ist, sich aber von den Flüssigkeiten benetzen lässt und eine Diffusion gestattet, — durch eine Thierblase oder durch Pergamentpapier. Es tritt eine Mischung der auf diese Art getrennten Flüssigkeiten ein; das Wasser dringt durch Endosmose in die zuckerhaltige Flüssigkeit, diese verdünnend, während die verschiedenen, die Melasse zusammensetzenden Stoffe in einer ihrer Diffusionsfähigkeit (aber auch ihrem quantitativen Verhältnisse) entsprechenden Menge durch Exosmose von dem Wasser entführt werden. Unter diesen Substanzen sind es in erster Reihe die Salze mit unorganischen Säuren, welche sich in den ersten Portionen des Wassers — wenn man dieses von Zeit zu Zeit erneuert — finden; erst später

1) Leo Taussig, *Bullet. de la soc. chim.* 1868 IX p. 76; *Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereins* 1868 No. 10 u. 16; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 143; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1587; *Chem. Centralbl.* 1868 p. 996.

2) Jahresbericht 1866 p. 377; 1867 p. 436. (Die neuere Literatur über Osmose (Dialyse) findet sich vollständig zusammengestellt in H. Stammer's Jahresbericht der Zuckerfabrikation 1868 VII p. 304—328; vergl. ferner *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 154.)

treten auch organische Salze und Zucker in bedeutender Menge auf, während die ersten Portionen nur verhältnissmässig wenig von diesen Stoffen enthalten. Da nämlich die Menge der unorganischen Salze im Syrup oder in der Melasse, eben weil sie ziemlich schnell ausströmen, viel schneller abnimmt, als die des Zuckers und der anderen ihn begleitenden Salze und Stoffe, so wird in demselben Maasse auch die Wirkung der Osmose abnehmen, weil die Wirkung der quantitativen Verhältnisse in den Vordergrund tritt. Die späteren Portionen des Wassers der Exosmose werden demzufolge eine bei weitem grössere Menge Zucker im Verhältnisse zu den Salzen enthalten.

Ein im Kleinen angestellter Laboratoriumsversuch macht dies deutlicher.

200 Grm. Melasse wurden mit 500 Kubikcentimeter Wasser in einem Dutrochet'schen Endosmometer in Wechselwirkung gebracht. Während die ersten Portionen des Wassers, welche nach $6\frac{1}{2}$ Stunden entfernt wurden, auf 4,072 Grm. Asche 0,82 Zucker enthielten, zeigte die Analyse einer zweiten Portion nach weiteren $4\frac{1}{2}$ Stunden 3,600 Asche und 1,307 Zucker. Die Menge des durch das Wasser entführten Zuckers hat zu-, die der Salze, gekennzeichnet durch die Menge Asche, abgenommen. Wenn wir das Verfahren noch weiter treiben, so kommen wir an einem Punkte an, wo die Mengen der beiden genannten Stoffe gleich gross sind, und endlich, wo die Menge des Zuckers in den Exosmosewässern vorwiegt. So wie das Verfahren bisher industriell ausgeführt wird, wo diese Wässer verloren gegeben werden, wo man keinen der darin enthaltenen nutzbaren Bestandtheile gewinnt (es wäre denn, dass man sie die Aecker durchrieseln und dadurch die Kalisalze zur Benutzung kommen lässt), setzt die Thatsache der reinigenden Wirkung der Osmose eine Grenze, während vom theoretischen Standpunkte selbst in dem Falle, wo die Menge des entführten Zuckers und der Salze gleich ist, eine Aufbesserung der Melasse oder des Syrups stattfindet. Die Analyse der Melassen der mit gleichem Verfahren und mit annähernd gleichem Material arbeitenden Fabriken zeigt eine nahezu vollkommene Uebereinstimmung; sie ergiebt im Durchschnitt für die erschöpften Melassen 50 Proc. Zucker und 13,5 Asche oder 3,70 Th. Zucker auf 1 Th. Asche. Ohne dass man aus dieser Thatsache streng wissenschaftliche Folgerungen ziehen kann, da schon die Natur der Salze, welche jene Aschen liefern, sehr verschieden sein kann, liegt doch der folgende Schluss ziemlich nahe und wird auch durch die Praxis bestätigt: Da Verf. in seiner Fabrikation immer auf Melasse kommt, welche 50 Proc. Zucker (oder 49 oder sonst irgend eine Zahl, entsprechend der jeweiligen Fabrik) und eine 13,5 Proc. Asche entsprechende Menge Salze enthält; da er also genöthigt ist anzunehmen, dass diese Salzmenge den Robzucker bindet,

ihm die Krystallisationsfähigkeit benimmt, so darf man annehmen, dass bei Verringerung der Salzmenge eine entsprechende Menge Zucker der Krystallisation zugeführt werden kann.

Ist man also im Stande, die Hälfte der in der Melasse enthaltenen aschebildenden Salze auszuscheiden, so wird auch die Hälfte des darin enthaltenen Zuckers im krystallisirten Zustande erhalten werden können, vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung der in der Asche enthaltenen Salze die gleiche bleibt; wenn man aus irgend einem Syrup die Hälfte der darin enthaltenen Salze abscheidet, so wird dieser nur die halbe Menge Melasse und ein entsprechend höheres Zuckerergebniss liefern.

Die Annahme wird also ziemlich richtig sein, dass man mit jeder abgeschiedenen Salzmenge, welche 1 Proc. Asche entspricht, 3,70 Proc. Zucker der Krystallisation wiedergegeben habe; enthält nun das erhaltene Wasser der Exosmose 1 Proc. Zucker und 1 Proc. Asche, so hat man 3,75—1, d. i. 2,75 Proc. Zucker frei gemacht, also immer noch eine nennenswerthe Aufbesserung der Melasse bewirkt. In diesem Falle tritt jedoch die ökonomische Frage auf: ob der Werth des so erhaltenen Zuckers genügend gross ist, um diesen absoluten Verlust an Zucker und Salzen (welche nach dem gewöhnlichen Verfahren als Alkohol und rohe Potasche gewonnen werden), vermehrt durch die mit diesem Verfahren verbundenen Kosten, zu decken, und einen Gewinn zurückzulassen. Die durch diese Rücksicht dem Verfahren gesetzten Grenzen sind für die verschiedenen Fabriken, je nach der Höhe ihrer Arbeitslöhne und dem Werthe der erhaltenen Nebenprodukte, für die verschiedenen Länder je nach der Art der Besteuerung, näher oder weiter abgesteckt. Da, wo die Besteuerung der Rübe, des Rohmaterials stattfindet, wo es im Interesse des Fabrikanten besonders geboten ist, die grösstmögliche Menge krystallisirten Zuckers aus der versteuerten Rübenmenge zu erzeugen, um dadurch die Steuer relativ zu verringern, da ist diese Grenze eine viel weitere als in solchen Ländern, wo, wie in Frankreich selbst, sowie in Belgien, der aus der Fabrik austretende Zucker die Steuer zu bezahlen hat. Trotz dieser aus der Steuergesetzgebung erwachsenden Schwierigkeit für die Verbreitung des Verfahrens in Frankreich ist die Osmose in einer ansehnlichen Zahl französischer Fabriken in diesem Augenblicke eingeführt, und die Fabrikanten, welche der Verf. besuchte, um die Einrichtung der Osmogènes zu sehen und deren Wirkung zu beobachten, sind fast alle voll des Lobes über die damit erreichten Resultate. Anstatt jedoch das Verfahren bei der Melasse zu beginnen, wird es in der Mehrzahl dieser Fabriken in der neuen Campagne schon auf das dritte oder auch zweite Produkt angewendet, um auf diesem Wege die Zuckerausbeute zu vergrössern, die Menge der abfallenden Melasse zu verringern und

die Zeit der Krystallisation abzukürzen. Damit ist nun keineswegs die Möglichkeit einer neuen Osmose der resultirenden Melasse ausgeschlossen; doch ist in diesem Falle dann die Wirkung eine geringere, die Arbeit eine schwierigere, was sich sehr leicht erklärt, wenn man sich über die Wirkungsweise der Osmose klare Rechenschaft giebt.

Wenn man bedenkt, dass jedenfalls bei der ersten Operation die Hauptmenge der leicht diffundirenden Salze und eine nur geringe Menge der organischen Salze und salzähnlichen Verbindungen entfernt wurde, dass also bei einer nachfolgenden Operation die letztere Gruppe von Stoffen vorwiegt, deren Diffusionsfähigkeit von der des Zuckers viel weniger differirt; wenn man dies bedenkt, so ist es klar, dass in diesem Falle die Wirkung abnehmen, die Schwierigkeit, die Zeit der Arbeit, zunehmen müsse. Doch wenn man den vom zweiten Produkte abfallenden Syrup der reinigenden Wirkung der Osmose unterzieht, so erhält man nach dem Verkochen eine Sudmasse dritten Produktes, welche nach gewöhnlichem Verfahren erst nach drei Monaten turbinirt werden kann und nach dieser Zeit 6 bis 7 Proc. Zuckerkrystalle giebt, nach Einschaltung der Osmose aber nach 26 Tagen turbinirt 23 Proc. Ausbeute gab. Wenn sich auch diese beiden Zahlen auf 100 Kilogr. „masse cuite“ beziehen, und diese selbst durch das Verfahren bedeutend verringert wird, so stellt sich doch mit dieser Korrektur das Ergebniss auf etwa 19 Proc., d. i. ein Mehrergebniss am dritten Produkt um 200 Proc. der sonst gewonnenen Masse — ein Ergebniss, welches jedenfalls lohnend ist. Die Fabrik, in welcher dieses Resultat beobachtet wurde, blieb hierbei nicht stehen, sondern hat versuchsweise die abfallende Melasse einer Reosmose unterzogen und auf diese Art ein viertes Produkt erzielt, welches sich allem Anschein nach ähnlich verhalten dürfte, wie sonstiges drittes Produkt, was nach dem gewöhnlichen Verfahren ihr letztes war und dessen Rückstand direct als Melasse bezeichnet und verkauft wurde. Die Quantität und Qualität des vierten Produktes wird erst nach 2 bis 3 Monaten beurtheilt werden können, und nach dieser Zeit erst wird mit Sicherheit anzugeben sein, ob dieser letztere Versuch als gelungen zu bezeichnen ist, während das Resultat der Anwendung auf das dritte Produkt durch Zahlen festgestellt ist.

II. *Endosmotische Versuche. Osmose mit kaltem Wasser.* Zu diesem Versuche diente eine Melasse von Billon (Dep. Puy-de-Dôme), welche bei 42,80 B. die folgende Menge an Zucker und Asche enthielt: Krystall. Zucker 44,000, Asche 13,536 Kalk 0,832. Dieser Zusammensetzung entspricht nach Dubrunfaut der melassimetrische Coefficient 3,46. 200 Grm. dieser Melasse wurden mit 500 Kubikcentimetern Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch 6 Stunden 30 Minuten im Dutrochet'schen Endosmeter in Berührung gelassen.

Das Volumen der Melasse war nach dieser Zeit auf 225 Kubikcentimeter gestiegen, ihre Dichte war auf 30° B. gesunken. Das Wasser der Exosmose wurde auf 100 Kubikcentimeter eingedampft und zeigte dann am Polarimeter von Duboscq eine Rotation von 5° B., was einer Zuckermenge von 0,82 Grm. entspricht. 25 Kubikcentimeter zur Trockne verdampft und hierauf nach der Methode Scheibler's (mit Zusatz von Schwefelsäure und nachheriger Reduktion) verascht, ergaben 1,013 Asche, d. i. 4,072 für die ganze Wassermenge. Das Wasser der Exosmose enthielt demnach 0,82 Grm. Zucker und 4,082 Asche.

Wenn wir nun, der vorangehenden Zusammensetzung der Melasse entsprechend, berücksichtigen, dass die 1 Proc. Asche entsprechende Menge von Salzen 3,46 Grm. Zucker in die Melasse überführt, so ergibt sich die Menge des durch diese erste Operation in Freiheit gesetzten Zuckers, wie folgt:

$$\begin{array}{rcl}
 4,072 \text{ Grm. (Asche)} \times 3,46 \text{ (melass. Coeff.)} & = & 14,09 \\
 \text{weniger der exosmosirten Zuckermenge} & & 0,82 \\
 \hline
 \text{Regenerirter Zucker} & 13,27 \text{ Grm.} &
 \end{array}$$

Die auf 30° B. gesunkene Melasse wurde auf 41° B. concentrirt und von Neuem mit 500 Kubikcentimetern Wasser in Endosmometer in Berührung gelassen. Die Melasse war nach etwa 6 Stunden auf 29,2° B. gesunken, und das auf 100 Kubikcentimeter eingedampfte Wasser der Exosmose enthielt: Zucker 1,307, Asche 3,600 Grm. Wenden wir auf diese zweite Operation die oben angeführten Schlüsse an, so ergibt sich die Menge des regenerirten Zuckers gleich:

$$(3,600 \times 3,46) - 1,307 = 11,149 \text{ Grm.}$$

Die schon zwei Mal der Osmose unterzogene Melasse wurde nach Wiedereindampfung auf etwa 40° B. mit neuen 500 Kubikcentimetern Wasser osmosirt. Die Dichte der Flüssigkeit fiel auf 27,6° B., und das Wasser der Exosmose nach dem schon angeführten Verfahren behandelt, zeigte Zucker 1,740, Asche 3,267 Grm. Die in der dritten Operation frei gemachte Zuckermenge ist demnach $(3,267 \times 3,46) - 1,740$, d. i. 9,55 Grm. Die ganze durch drei Operationen regenerirte Zuckermenge wäre folglich 33,969 Grm. oder, da diese 200 Grm. Melasse entsprechen, 16,985 Proc. der Melasse oder 38,6 Proc. der in der Melasse ursprünglich enthaltenen Zuckermenge.

Die mit den Exosmosewässern verlorene Zuckermenge ist in Summe 3,867 Grm. oder 4,4 Proc. der enthaltenen Zuckermenge. Wie weit diese Ziffern durch die Praxis erreicht werden, konnte noch nicht festgestellt werden, da die Fabrik, von welcher die Melasse herührte, die Osmose noch nicht eingeführt hat; doch versichert Dubrunfaut, dass bei anderen ebenso angestellten Versuchen die be-

rechneten Ziffern mit den im Grossen erreichten Resultaten im wesentlichen Einklange waren. Die als regenerirter Zucker berechnete Procentmenge soll nämlich dann durch Krystallisation erhalten werden können (mit Berücksichtigung des Grundsatzes, dass jede Mutterlauge, also auch jede Melasse, eine für die Temperatur der Krystallisation gesättigte Lösung darstellt). Wenn wir die den Effect einer jeden Operation bezeichnenden Ziffern betrachten und unter einander vergleichen, so bemerken wir, dass, wiewol zu Anfang eines jeden Versuches das Dichtenverhältniss der beiden Flüssigkeiten auf nahezu gleiches Niveau gebracht wurde, die Menge der in das Wasser übergegangenen Salze immer abnimmt, während die Menge des entführten Zuckers zunimmt. Bei der Einäscherung des trockenen Rückstandes zeigt sich auch auffallend, dass die bei den auf einander folgenden Operationen erhaltenen Portionen eine fortschreitende Menge von organischen Salzen enthalten.

III. *Construktion des Apparates.* Der Apparat, genannt Osmogène, ist ein System von schmalen Holzrahmen, 51 an der Zahl, wovon 25 zur Aufnahme des Syrups, 26 zur Aufnahme des Wassers dienen. Jeder Syruprahmen ist von zwei Wasserrahmen umgeben und von diesen durch je einen Bogen Pergamentpapier getrennt. Die Rahmen an einander gereiht, bilden einen länglichen Kasten durch zwei eichene Vollplatten geschlossen, von je 1,166 Meter Länge, 1,120 Meter Breite und 0,680 Meter Höhe. Jeder Rahmen enthält vier elliptische Bohrungen in der Längenrichtung des Apparates, so dass diese in der Aneinanderreihung vier horizontale Röhren bilden. Zwei dieser Bohrungen, welche sich diagonal entgegenstehen, sind stets durch vertikale engere Bohrungen mit dem Innern des Rahmens in Communication (*A* und *D* in Fig. 34, *B* und *C* in Fig. 33). Ebenso sind die Holzplatten l_1 bis l_4 , welche das Innere des Rahmens in fünf getrennte Räume theilen, nach derselben Richtung durchbohrt, der Art, dass die durchstreichende Flüssigkeit gezwungen ist, dies in mehrfachen Windungen zu thun.

Die an den Rahmen bemerkbaren Oeffnungen *o* dienen zur Aufnahme von Eisenbolzen, welche die Rahmen an einander und mit den Schlussplatten zusammenhalten.

Durch das Einlegen der Rahmen, welche von ganz gleicher Construktion sind, in verschiedener Richtung, so dass die mit dem Innern communicirenden Oeffnungen das eine Mal rechts oben und links unten, das andere Mal rechts unten und links oben zu stehen kommen (durch eine Drehung des Rahmens um 180°), dienen die ersteren als Syrup-, die letzteren als Wasserrahmen. Die Aufeinanderfolge der Bohrungen *A* bildet das Rohr für den Eintritt des Wassers, die der Bohrungen *D* für dessen Austritt; ebenso bilden *C*, C_1 , C_2 etc. die Leitung für den Eintritt, *B*, B_1 , B_2 etc. die für den Austritt des Sy-

rupts. Das Wasser und der Syrup treten durch Trichterrohre, welche am Aussentheile des Apparates angebracht sind, in diese Leitungen; die Ableitung geschieht durch Röhren mit Probirglassansätzen, in welchen man Aräometer schwimmen lässt und Thermometer einsetzen kann, um Dichte und Temperatur der austretenden Flüssigkeiten zu

Fig. 33.

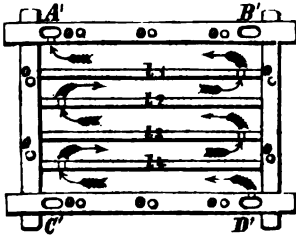


Fig. 34.



messen und darnach den Gang des Apparates zu regeln. Der Syrup ist gezwungen, in dünne Schichten getrennt, in mehrfachen Windungen, wie sie die Pfeile (Fig. 33) darstellen, die Höhe des Apparates von unten nach oben zu durchstreichen. Das Wasser, am oberen Theil des Apparates bei A eintretend, durchläuft in den Rahmen l_2 , l_4 etc. denselben Weg in entgegengesetzter Richtung. Ein durch einen Hahn sperrbares Rohr dient dazu, die beiden Leitungen nach Bedarf zu verbinden. Zur Speisung der Apparate dienen zwei Reservoirs für den Syrup von entsprechender Grösse, ebenso zwei Wassergefässe, die einen wie die andern durch Dampf heizbar. Das Wasser der Exosmose wird entweder durch Rinnen abgeleitet oder, wenn es neue Verwendung erfahren soll, in einer Cisterne gesammelt. Der ablaufende Syrup fliesst auf ein Filter (*Débourbeur*) und aus diesem in ein Sammelgefäss oder direct in den Kochapparat.

IV. *Osmose mit warmem Wasser.* Die zu diesen Versuchen dienende Melasse enthielt bei 41° B. in 100 Th. 42,00 Zucker, 12,00 Asche, 0,148 Kalk. Der melassimetrische Coefficient ist demnach 3,60. 100 Grm. der Melasse mit 500 Kubikcentimeter Wasser, bei einer Temperatur von 72 bis 80° C. durch eine Stunde nach angegebener Weise behandelt und das Wasser der Exosmose auf 100 Kubikcentimeter eingedampft, zeigte letzteres eine Rotation von $13,2^{\circ}$, entsprechend, 2,158 Proc. Zucker, und ergab bei der Einäscherung 3,816 Proc. Asche. Die Melasse von 23° B., auf die ursprüngliche Concentration eingedampft, wurde durch $2\frac{1}{2}$ Stunden mit der gleichen Menge Wassers bei der gleichen Temperatur behandelt. Das Wasser der Exosmose enthielt: 6,294 Grm. Zucker, 6,480 Grm. Asche.

Bei der ersten Operation wurden demnach $3,816 \times 3,60 = 2,158$

Grm. = 11,58 Proc. Zucker der Krystallisation zugeführt. Der Verlust an Zucker war 2,158 Proc. Bei der zweiten Operation wurden 16,178 Proc. regenerirt; der Verlust an Zucker war jedoch diesmal bedeutend; er betrug 6,480 Proc. Wenn wir diese Versuche mit jenen vergleichen, welche mit kaltem Wasser ausgeführt wurden, so finden wir eine ungemein grosse Steigerung des Effectes durch die höhere Temperatur. Während wir bei Einwirkung von kaltem Wasser nach $6\frac{1}{2}$ Stunden (500 Kubikcentimeter auf 200 Grm.) 4,072, d. i. 16 Proc. der in der Melasse enthaltenen Aschenbestandtheile in den Wässern der Exosmose erhielten, wurden bei der Osmose mit warmem Wasser nach einer Stunde (500 Kubikcentimeter auf 100 Grm.) 3,816 Grm. oder 32,2 Proc. der Aschenbestandtheile durch Exosmose ausgeschieden. Bei Anwendung von 500 Th. kaltem Wasser auf 100 Th. Melasse, wobei diese etwa 7 Stunden auf 23° B. gesunken war, sowie bei den letztangeführten Versuchen, wurden von 14,21 Proc. Asche, welche die Melasse enthielt, 4,968 Grm., d. i. 34 Proc. der Gesamtmenge, eliminirt. Man ersieht hieraus:

- 1) dass bei zunehmender Temperatur die Geschwindigkeit der Osmose bedeutend vergrössert wird, dass jedoch die Menge des entführten Zuckers in noch höherem Grade zunimmt;
- 2) dass, wenn die Osmose bis zu einem bestimmten gleichen Dichtigkeitsgrade der Melasse getrieben wird, sei es mit kaltem oder mit warmem Wasser, die Menge der eliminirten Salzbestandtheile unter sonst gleichen Umständen nahezu die gleiche bleibt;
- 3) dass bei gleicher Temperatur und bei gleicher Zeitdauer die Menge der eliminirten Salze unter übrigen gleichen Umständen im directen Verhältnisse zu der Quantität des angewendeten Wassers steht.

Fassen wir die beiden Operationen, mit warmem Wasser ausgeführt, zusammen, so haben wir in $3\frac{1}{2}$ Stunden aus 100 Grm. Melasse $6,480 + 3,816 = 10,296$ Grm. Asche, d. h. 85,80 Proc. der Gesamtmenge, ausgeschieden.

Bei den Operationen mit kaltem Wasser wurden nach $14\frac{1}{2}$ Stunden aus 200 Grm. Melasse $4,072 + 3,600 + 3,267 = 10,939$ Grm. oder 43 Proc. der Gesamtaschenmenge (d. i. etwa die Hälfte des mit warmem Wasser erzielten Resultates) eliminirt. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass man leicht im Stande wäre, 85,80 Proc. der Aschenbestandtheile zu entfernen; doch steht einer so weit getriebenen Osmose der Verlust an Zucker entgegen, welcher bei Anwendung kalten Wassers 8,79 Proc., bei Anwendung von warmem Wasser aber 21,25 Proc. der in der Melasse enthaltenen Zuckermenge beträgt. Das Verfahren mit kaltem Wasser würde demnach zu viel

Zeit und zu ungeheure Apparate nöthig machen, ohne ein hohes Resultat zu geben; die Arbeit mit erwärmtem Wasser, so weit getrieben, würde zu viel Zucker entführen; wir sind also bei der Arbeit im Grossen angewiesen, so lange wir kein gutes Verfahren besitzen, die Wässer der Osmose zu benutzen, uns mit einer auf warmem Wege bis zu etwa 35 Proc. getriebenen Zuckerregeneration zu begnügen. Was nämlich einer Verwendung dieser Wässer für die Destillation entgegensteht, ist die ansehnliche Menge von salpetersauren Salzen, welche sie enthalten, in deren Folge die Gährung einen fehlerhaften, dem Destillateur wohlbekannten und gemiedenen Verlauf nimmt. Ist einmal ein Mittel gefunden, welches diese fehlerhafte Wirkung aufhebt, oder ein Verfahren erdacht, diese Salze auf einfache und billige Weise abzuscheiden, so steht einer bis zu 85 Proc. getriebenen Ausscheidung der Melassesalze und einer dem entsprechend erhöhten Zuckerausbeute nichts mehr im Wege. Dann wird die Hauptmenge des Zuckers, welcher in der Melasse enthalten ist, als krystallisirtes Produkt, der Rest als Alkohol gewonnen werden, und die Salzrückstände werden dem Boden zugeführt oder anderweitig verwerthet werden können. Bei dem bis jetzt angewendeten Verfahren wird die Melasse auf 60 bis 70° C., das Wasser auf 70 bis 80° erwärmt in den Apparat eingelassen, und zwar werden die aus den Reservoirs in den Apparat führenden Hähne so gestellt, dass das Verhältniss des Wassers zur Melasse (dem Volumen nach) nahezu $2\frac{1}{2}$ zu 1 ist. Unter diesen Bedingungen wird das in der Melasse schwimmende Aräometer 19 bis 22° B. zeigen; doch werden bei verschiedenen Melassen und Syrupen die Volumenverhältnisse, um zu diesem Dichtigkeitsgrade zu kommen, verschieden sein, und man kann letzteren, den Aräometer-Angaben entsprechend, abändern. Mit einem Apparate ist man im Stande, in 24 Stunden 1800 Kilogramm Melasse zu verarbeiten. Bei Anwendung des Verfahrens auf Syrupe wird die in 24 Stunden zu verarbeitende Quantität um so grösser sein, je ärmer diese an Salzen sind. Jeden zweiten Tag müssen die Melasseleitungen durch Bürsten gereinigt, und nach je 10 Tagen muss der ganze Apparat behufs Ersatzes des Pergamentpapieres zerlegt und von Neuem zusammengesetzt werden. Ein System von fünf Apparaten, von welchen also je einen Tag vier, den anderen fünf functionirten, lieferte täglich 35 Säcke turbinirten Zuckers (à Sack = 100 Kilogr.); das verarbeitete Quantum war 80 Hektoliter Syrup vom zweiten Produkt. —

L. Morgenstern¹⁾ sucht beim Läutern der Rüben-

1) L. Morgenstern, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1868 p. 703; Dingl. Journ. CXG p. 479; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 18.

säfte die schwefelsaure Magnesia (aus den Kieseriten Stassfurt's¹⁾ dargestellt) zu verwenden. Die Magnesia soll Verbindungen mit solchen Bestandtheilen des Rübensaftes eingehen, welche bisher nicht oder nur unvollständig durch die bisher üblichen Mittel zu entfernen waren, namentlich vielen Protein- und Pectinverbindungen, mehreren organischen Säuren etc., Körpern, die neueren Anschauungen zufolge namentlich als die wesentlichsten Melassenbilder anzusehen seien. So einfach dieses Mittel in seiner Erklärungsweise auch ist, so complicirt ist doch nach Morgenstern's eigener Angabe die Anwendung in der Praxis, weil dasselbe in unrichtiger Quantität und zur un rechten Zeit in Anwendung gebracht, so schädliche Folgen haben kann, dass der Vorthail ein völlig illusorischer wird. — Auf der 15. Versammlung der Braunschweig'schen Rübenzuckerfabrikanten wurden übrigens über dieses Verfahren durchaus keine günstigen Urtheile abgegeben.

L. Pierre und R. Massy²⁾ liessen sich die Anwendung des Baryts³⁾ in der Zuckerfabrikation (für Frankreich) patentiren. Nach diesem Verfahren wollen die Genannten aus dem mit Kalk und Kohlensäure geklärten Zuckersaft den Zucker nicht durch Abdampfen, sondern durch Ausfällen mit Aetzbaryt gewinnen. Der zum Sieden erhitzte Saft wird mit ca. 60 Proc. des darin enthaltenen Zuckers an Aetzbaryt versetzt, unlöslicher Zuckerbaryt scheidet sich ab, die Flüssigkeit wird abgezogen und kann auf die darin enthaltenen Salze verarbeitet oder als Dünger verwendet werden. Der getrocknete Zuckerbaryt lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren, wenn man ihn vor Kohlensäure schützt. Um ihn nachher auf Zucker zu verarbeiten, suspendirt man ihn in dem vierfachen Gewicht Wasser und leitet durch dieses einen Strom von Kohlensäure. Die Zersetzung und Abscheidung des kohlensauren Baryts geht rasch vor sich, wenn man die Kohlensäure unter dem Druck von $1\frac{1}{2}$ Atmosphäre auf den Zuckerbaryt wirken lässt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist eine reine Lösung von Zucker und man kann sie ohne Weiteres zum Krystallisiren eindampfen.

Payen⁴⁾ stellte Versuche an über den Einfluss der Rübensalze auf die Krystallisation des Zuckers. Das Verhältnisse, sowie die Menge, in welcher die Salze in den Rüben vorkommen, richtet sich nach Boden, Dünger, klimatischen Einflüssen und ist mit

1) D. Jahresbericht p. 305 u. 308.

2) L. Pierre u. R. Massy, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1867 p. 85; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 359; Polyt. Notizbl. 1868 p. 31.

3) Jahresbericht 1865 p. 490.

4) Payen, Compt. rend. LXV p. 692; Chem. Centralbl. 1868 p. 813.

diesen ungemein verschieden; denn während manche Rüben so viel *salpetersaure Salze* enthalten, dass die bei der Verarbeitung resultirende Krystallmasse Zucker und Salpeter fast zu gleichen Theilen enthält ¹⁾, sind andere, besonders solche, die in der Nähe des Meeres wachsen, so reich an *Chloralkalien*, dass dadurch die grösste Menge ihres Zuckers an der Krystallisation verhindert wird. Payen studirte zunächst das Verhalten von salpetersaurem Kali und Chloralkalien in Zuckerlösungen und fand, dass der *Salpeter*, in verschiedenen Verhältnissen zugesetzt, nicht die Krystallisation hindere, sondern zugleich mit dem Zucker auskrystallisire. Dagegen verlangsamt *Chloralkalium* die Krystallisation oder verhindert sie, indem es die Zähigkeit der Syrupe vergrössert. *Chlornatrium* wirkt noch energischer und hält wenigstens die sechsfache Menge seines Gewichts an Zucker zurück. Aus diesen verschiedenen Eigenschaften, so wie aus dem verschiedenen Verhältniss der einzelnen Rübensalze in den verschiedenen Rüben erklären sich die abweichenden Angaben über ihren Einfluss auf die Krystallisation. In Bezug auf die Praxis empfiehlt Payen die Wirkung der so vielfach angewandten *Seesalz*, *Stassfurter Salz* u. a. bestehenden Düngemittel einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen, der Pflanze nur soviel zuzuführen, als sie zur Zuckerbildung bedarf, und jeden Ueberschuss zu vermeiden. Um die Salze aus Melasse und Syrup zu entfernen, bedient sich Dubrunfaut der *Osmose*. Er hat nachgewiesen, dass die *Melasse*, welche 50 Proc. Zucker zurückhält und der Krystallisation entzieht, nach der *Osmose* noch die Hälfte ihres Zuckers, also 25 Proc., liefert. Derselbe begründete eine Methode, mittelst deren man den Werth der Rohzucker nicht nach dem Gehalte an Zucker überhaupt, sondern nach der Menge des in ihnen enthaltenen krystallisirbaren Zuckers zu bestimmen im Stande ist, und welche die meisten Zuckerfabrikanten angenommen haben. Dieselbe basirt auf der Erfahrung, dass 1 Theil Glührückstand im Mittel 7,46 Theilen *Melasse* mit 3,73 Zucker entspricht ²⁾. (Die Dubrunfaut'sche Zahl ist von anderen Fabrikanten ihren Erfahrungen entsprechend modificirt worden.) Bei der Einäscherung der Zucker wird es sich empfehlen, vom Scheibler'schen Verfahren (Glühen mit Schwefelsäure) welches Nitrate und Chlorüre zusammenwirft, abzugehen, und das Chevreul'sche zu adoptiren, in dem man bei gelinder Hitze verkohlt, mit Wasser auslaugt und Extrakt und Kohle gesondert untersucht. Da man also mittelst dieser Methode sehr annähernd den Gehalt der Rohrzucker

1) Nach Cordel (Die Stassfurter Kalisalze in der Landwirtschaft 1868 p. 46) enthielt der Zucker einer ungarischen Rübenzuckerfabrik 23,5 Proc. Kalisalpeter.

2) Jahresbericht 1867 p. 438.

an verwerthbarem Zucker findet, so wird es im Interesse der Rohzuckerfabrikanten liegen, ihre Produkte soviel als möglich von Salzen zu reinigen, was mittels des von Dubrunfaut construirten *Osmometers* leicht zu erreichen ist. Es lassen sich auf diese Weise bei einer jährlichen Produktion von 245 Milliarden Kilogr., wobei die Menge des unkrystallisirbaren Zuckers bis jetzt etwa 60 Millionen Kilo betrug, mit leichter Mühe 20 Millionen Kilo mehr gewinnen.

Molinos und Pronnier¹⁾ (in Paris) construirten eine Presse für Rübenbrei und Scheideschlamm, auf der Wirkung von hydraulischem Druck beruhend, welcher auf den Brei durch bewegliche Zwischenwände übertragen wird²⁾. Poizot und Druelle³⁾ bauten eine (von Stammer empfohlene) Walzenpresse zur Saftgewinnung aus Rüben; ebenso auch Champonnois⁴⁾.

Champonnois⁵⁾ hat ein neues Verfahren der Saftgewinnung beschrieben, welches darauf hinausläuft, die Presslinge durch einen Theil der in den Saft übergegangenen Nahrungsstoffe zu bereichern. Zu dem Ende wird der geläuterte Saft mit Rübenbrei gemischt und erhitzt. Das Gemisch wird dann ausgepresst und der Saft wie gewöhnlich behandelt. Durch diese Behandlung soll eine Bindung der Salze durch die Presslinge stattfinden.

Nach Mittheilungen von Payen⁶⁾ kann auf Grund von Versuchen die Eigenschaft der Pflanzenfaser, Salze und organische Stoffe zu binden, als feststehend betrachtet werden. Möglicherweise sei das Verfahren von Champonnois ein grosser Fortschritt in der Zuckerfabrikation.

Dureau⁷⁾ berichtet über Linard's Verfahren zum unterirdischen Transporte des Rübensaftes.

1) Molinos und Pronnier, *Génie industriel* Janvier 1868 p. 7; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 379.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 429.

3) Poizot und Druelle, *Génie industriel* 1868 Février p. 57; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 385; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1108.

4) Champonnois, *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 500; CXCI p. 116.

5) Champonnois, *Compt. rend.* LXV p. 1035; *Bull. de la soc. d'encouragement* 1868 p. 48; *Chemic. News* 1868 Nr. 446 p. 298; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 345; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 845.

6) Payen, *Bullet. de la société d'encouragement* 1868 Juillet p. 413; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 498; *Chem. Centralbl.* 1868 p. 993.

7) *Journal des Fabricants de sucre* 1867 p. 245; *Les Mondes* XV p. 521; *Dingl. Journ.* CLXXXVII p. 141; CLXXXVIII p. 66; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 845.

e) *Rohrzucker etc. etc.*

E. F. Anthon¹⁾ versuchte eine Methode der Raffination des Rohzuckers ohne Kochen und ohne Chemikalien. Die Ueberzeugung, dass der normale Rohzucker nichts Anderes als ein mit Melasse benetzter reiner, fester Zucker ist, führte den Verf. auf den Gedanken, dass es möglich sein müsse, denselben durch blosses systematisches Waschen zuerst mit unreinen, dann mit immer reineren Zuckerlösungen auf kaltem Wege und ohne Chemikalien, daher auch ohne jeden Verlust, in reinen Zucker und Melasse zu zerlegen, und zwar der Art, dass für je 100 Gewichtstheile in Arbeit genommenen Rohzuckers einerseits die Gesamtmenge des darin enthaltenen festen freien Zuckers (folglich dessen ganzer Nettogehalt) erhalten werden könne, und andererseits die darin vorhandene Melasse vollständig und unmittelbar als solche, demnach auch von derartiger Beschaffenheit, dass sie keine weitere Verkochung lohnt. Es bedarf wohl keines besonderen Nachweises, dass, die Bestätigung dieses leitenden Gedankens und dessen mögliche Durchführung im Grossen vorausgesetzt, ein solches Verfahren die nahezu gänzliche Vermeidung bei den jetzigen Raffinationsmethoden stattfindenden Verlustes zur Folge haben würde, welche Raffinationsmethoden, genau genommen, auch nichts Anderes als ein Waschprocess des Zuckers sind, der aber auf einem umständlichen, zeitraubenden und zuckerzerstörenden Umwege ausgeführt wird.

Zur praktischen Verfolgung des ausgesprochenen Gedankens hat der Verf. seit einigen Jahren eine grosse Reihe von Versuchen im Laboratorium durchgeführt, wodurch er zwar noch nicht dahin gelangte, die Sache als technisch reif ansehen zu können, welche aber die Richtigkeit des Principes seiner Voraussetzung unwiderlegbar dargethan haben. Zuerst versuchte der Verf. den Rohzucker ohne jede weitere Vorbereitung zu reinigen, indem er ihn unmittelbar in die Wasch- oder Extraktionsvorrichtung brachte und auszudecken suchte. Hierbei stellte sich nun der Uebelstand heraus, dass der Verf. es nicht zur Beherrschung der für das Niedergehen der Decken nöthigen Zeit bringen konnte; denn während es ihm öfter glückte, eine 20 bis 24 Zoll hohe Schicht Zucker vollständig binnen 18 bis 24 Stunden auszudecken, bedurfte es zur Erreichung desselben Zieles in anderen Fällen 2 bis 3, ja sogar 4 Wochen, und half in diesen Fällen auch in der Regel das Nutschen wenig oder gar nichts, ja verzögerte sogar in mehreren Versuchen noch das Niedergehen der Decken. Der Verf. musste daher nach einem anderen Mittel suchen, welches ihm die Be-

1) E. F. Anthon, *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 247; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 1525.

herrschaft des Niedergehens der Decken ermöglichte, und er fand dieses Mittel auch in vollkommen entsprechender Weise in der Bildung einer Zuckermasse aus dem zu verarbeitenden Rohzucker mit einer geeigneten Menge ersten (folglich schlechtesten) Ablaufes von der beim unmittelbar vorausgegangenen Versuche verwendeten Rohzuckerportion, durch mässiges Erwärmen und nachheriges Erkaltenlassen der so gebildeten Zuckerfüllmasse im Extraktionsgefäss. An diesem Ziele angelangt, schritt der Verf. zu einer neuen Versuchsreihe (zu welcher ein aus 98,5 Zucker, 4,4 fremden Stoffen und 2,1 Wasser bestehender Rohzucker verwendet wurde), welche er in der Weise begann, dass er die erste Füllmasse aus der für den ersten Versuch bestimmten Rohzuckerportion durch Befeuchten mit etwas Wasser und mässiges Erwärmen bildete, und ausnahmsweise zum Ausdecken dieses Quantums bloss reines Klärsel verwendete, weil ihm bei Beginn dieser Arbeit noch kein Ablauf von einem vorausgegangenen Versuche zur Verfügung stand. Bei allen folgenden in Arbeit genommenen Zuckermengen wurde jedoch — dem aufgestellten Princip entsprechend — zum Anmachen des Rohzuckers stets nur der erste (also schlechteste) Ablauf von dem unmittelbar vorausgegangenen Versuche verwendet; die folgenden, in kleinen Portionen gesammelten Abläufe aber wurden der Reihenfolge nach (also von immer reinerer Beschaffenheit) zum Ausdecken benutzt, und geendet wurde je nach Bedarf mit einer oder einigen reinen Klärseldecken; bei dieser Versuchsreihe wurden zehn in Zusammenhang stehende einzelne Versuche (Ausdekarbeiten) durchgeführt. Ein Hauptzweck dieser Versuchsreihe war der, sich augenscheinlich zu überzeugen, wie weit eine Verschlechterung des ersten Ablaufes auf diesem Wege füglich getrieben werden kann, und namentlich ob dieselbe sich bis zu einem wirklichen Massenablauf steigern lasse, obgleich nach den bis dahin von dem Verf. gemachten Beobachtungen diese Frage schon mit ziemlicher Gewissheit zu bejahen war. Die in dieser Richtung erlangten Ergebnisse sind im Nachfolgenden zusammengestellt, wobei der Verf. sich begnügte, den Werth der Abläufe nach deren specifischem Gewicht abzuschätzen, wie er es schon in seiner Mittheilung Nr. II erläutert hat und wie es dem vorliegenden Zwecke auch vollkommen entsprach.

Der Ablauf von Versuch 1 hatte eine Dichte von 1,3467

"	"	"	"	2	"	"	"	"	1,3617
"	"	"	"	3	"	"	"	"	1,3712
"	"	"	"	4	"	"	"	"	1,3722
"	"	"	"	5	"	"	"	"	1,3780
"	"	"	"	6	"	"	"	"	1,3801
"	"	"	"	7	"	"	"	"	1,3850
"	"	"	"	8	"	"	"	"	1,3950
"	"	"	"	9	"	"	"	"	1,3990
"	"	"	"	10	"	"	"	"	1,4090

Es hatte somit der zehnte Ablauf ein spec. Gewicht, wie es einer Zusammensetzung von beiläufig 51 Zucker, $27\frac{1}{2}$ fremden Stoffen und 21 bis $21\frac{1}{2}$ Wasser und folglich auch der Natur wirklicher Melasse entspricht. Die aufgeworfene Frage war demzufolge auch zu bejahen, und der Verf. gelangte zu diesem Resultate ohne irgend ein Hinderniss und ohne irgend eine Beobachtung, welche hätte die Besorgniss aufkommen lassen können, dass im Grossen nicht derselbe Erfolg in gleicher Weise erzielbar wäre. Was die bei dieser Versuchsreihe zum vollständigen Ausdecken nöthige Zeit anbelangt, so betrug dieselbe für eine ca. 20 Zoll hohe Zuckerschicht bei mässigem Nutschen durchschnittlich 30, nie aber über 36 Stunden.

Was weiter die Beschaffenheit der bei dieser Versuchsreihe angewendeten, absichtlich gebildeten Füllmassen, sowie die nöthig gewesenen Mengen an Decke betrifft, so giebt hierüber folgende Zusammenstellung Aufschluss:

Versuch	Füllmasse, Zucker	bestand aus Nichtzucker	Wasser	Folglich von folgendem Quotienten	Nöthig gewese- ne Decke für 100 Rohzucker
1	85,4	3,8	10,8	95,7	62
2	84,3	5,6	10,1	93,8	70
3	83,3	7,0	9,7	92,2	80
4	80,1	8,4	11,5	90,5	88
5	79,8	8,1	12,1	90,7	100
6	79,0	9,4	11,6	89,4	128
7	78,8	9,7	11,5	89,0	136
8	78,3	10,5	11,2	88,2	148
9	76,5	11,6	11,9	86,8	160
10	75,5	12,7	11,8	85,6	228

Aus dieser Uebersicht ergibt sich deutlich, dass in dem Verhältniss, in welchem der Zuckerquotient fällt, sich die nöthige Menge Decke für gleiche Mengen Rohzuckers steigert, und zwar rascher und in grösseren Verhältnissen, als der Verf. vorausgesetzt hatte. Während z. B. bei einem Zuckerquotienten von 95,7 der Füllmasse nur 62 Proc. vom Gewicht des in Arbeit genommenen Rohzuckers an Decke nothwendig waren, erbeischte ein Quotient von 89,4 schon 128 Proc., und endlich ein Quotient von 85,6 sogar 228 Proc. Der Grund davon ist ein mehrfacher und nicht allein in einem ungleichförmigen Niedergehen der Decken, sondern auch in einer diffundirenden Wirkung zwischen denselben zu suchen, indem, analog dem in der obigen Mittheilung Nr. IV angeführten Beispiel, beim Niederdrücken der schwächeren, unreineren Syrupschichten durch nachfolgend reinere die grössere Menge fremder Stoffe in der ersteren Zeit gewinnt, nach oben in die nachfolgenden reineren Syrupschichten zu diffundiren, sowie endlich bei den Versuchen auch noch der Umstand zur Vergrösserung der nöthigen Deckemengen beitrug, dass der Verf. den Ablauf des einen

Extraktionsgefässes (mechanischer Schwierigkeiten wegen) nicht continuirlich auf den Inhalt des nachfolgenden Extraktionsgefässes aufliessen lassen konnte, sondern portionenweise aufsammeln und aufgiessen musste, wodurch der Effekt der Decken natürlich abgeschwächt wurde.

Die Vollendung des Ausdeckens giebt sich durch die Farblosigkeit und Dichte des Ablaufes leicht zu erkennen; doch scheint es zur möglichsten Verminderung der zum schliesslichen Ausdecken nöthigen Menge reinen Klärsels angezeigt, das Ausdecken nicht bis zum Ablauf reinen, völlig farblosen Klärsels zu treiben, sondern es zu unterbrechen, sobald der Ablauf einen Quotienten von beiläufig 98 zeigt, wo dann bei Anwendung konischer Extraktionsgefässe mindestens 95 Proc. des eingefüllten Rohzuckers vollständig ausgedeckt erscheinen werden, wenn dieselben nicht etwa von gar zu dunkler Beschaffenheit gewesen sind, in welchem Falle man selbst durch ein Uebermaass von reinem Klärsel kein vollständiges Weiss zu erzielen vermag. Dass das schliesslich als Decke zur Verwendung gelangende reine Klärsel nicht verloren geht, versteht sich von selbst; die grösste Menge desselben bleibt im Zucker zurück, wird also als Mehrausbeute zurück erhalten.

Wenn der Verf. in dieser Mittheilung dem Fachmann auch nichts technisch Reifes geboten hat, da er nicht in der Lage ist, seine Versuche im Grossen zum Abschluss zu bringen, so glaubt er doch dargethan zu haben, dass der oben bezeichnete leitende Gedanke ein richtiger und die Sache einer weiteren Verfolgung werth sei, wenn auch vielleicht Anfangs nur in der Richtung, dass das besprochene Princip zur unmittelbaren Darstellung eines Raffinade-Farins oder reinen Deck-Klärsels aus Rohzucker oder zu einer billigeren Würfelzucker- und Kandiserzeugung zur Anwendung gelangt, es weiteren Untersuchungen überlassend, zu entscheiden, inwiefern darauf ein neues allgemeines Raffinations-Verfahren begründet werden kann. Dem allenfalsigen Bedenken, dass das vorgeschlagene Princip gegen eine Grundregel in der Zuckerfabrikation — wonach man kein Zuckerprodukt während der weiteren Verarbeitung mit einem schlechteren Produkt zusammenbringen darf — verstosse, glaubt der Verf. im Voraus mit der Bemerkung begegnen zu müssen, dass dies bei dem in Rede stehenden Verfahren nur scheinbar stattfindet; denn wenn der Verf. auch behufs der Füllmassebildung einen schon mehr oder minder reinen Rohzucker mit einem schlechten Syrup zusammenbringt, so ist es doch klar, dass dieser Syrup keinen verschlechternden Einfluss auf den im verwendeten Rohzucker vorhandenen Krystallzucker ausüben kann, sondern im Gegentheil, da der Rohzucker nur als eine Mischung von festem Zucker und Melasse anzusehen ist, letztere dadurch eine Verbesserung erleidet.

D. Belin¹⁾ liess sich ein neues Verfahren der Zuckerrfabrikation (für Frankreich) patentiren. Nach dem Brevet geschieht die Arbeit in geschlossenen Gefässen, um die Luft auszuschliessen; es findet eine Maceration mit reinem Wasser von 70 bis 80° C. statt und es wird eine rationelle Erschöpfungsmethode angewendet, welche zum Eindampfen und Kochen nur Säfte von etwa der Concentration des Rübensaftes bringt und vollkommene Zuckergewinnung ohne jede Gährung während der Arbeit gestattet. Die Rübe wird geschnitten oder zerrieben, während man bis zu 5 Proc. ihres Gewichts Kalk zusetzt, wobei sie bei Austritt aus den Entsaftungsapparaten zur Nahrung für Thiere geeignet bleibt. Bei der genannten Kalkmenge findet die Scheidung gleichzeitig mit der Maceration statt, so dass der erhaltene Saft nur einer einfachen Saturation vor dem Einkochen bedarf.

Du Rieux, Röttger, Jünemann und Cuillier²⁾ liessen sich (für Frankreich) ein Verfahren der Gewinnung und Raffination des Zuckers patentiren. Nach demselben wird der nach irgend einem Extraktionsverfahren gewonnene Runkelrüben- oder Zuckerrohrsaft in der Kälte mit kohlensaurem Kalk, z. B. Kreide, vermischt, und dann eine Lösung von essigsaurem Kalk von etwa 10° B. in verhältnissmässig geringer Menge hinzugefügt. Die Quantitäten von kohlensaurem und essigsaurem Kalk, welche man zusetzt, variiren je nach der Beschaffenheit des Saftes. Wenn man nachtheilig veränderte Säfte behandelt, thut man gut, dem Rübenbrei oder dem aus der Mühle abfliessenden Zuckerrohrsaft $\frac{1}{3}$ Proc. gelöschten Kalk hinzuzufügen, um eine alkalische Reaktion zu erhalten. Den so behandelten Säften kann man bis 8 Proc. kohlensauren Kalk und 6 Proc. Lösung von essigsaurem Kalk von 10° B. zusetzen. Diese Lösung vermischt man vorher mit kohlensaurem Kalk, so dass sie neutral oder basisch wird. In dem Saft entsteht nach dieser Behandlung ein starker Niederschlag, welcher alle Unreinigkeiten enthält. Die durch Decantiren oder mittels einer Filterpresse von demselben abgesonderte Flüssigkeit ist hell und klar wie Wasser. Dieses Verfahren kann auch bei den concentrirten Syrupen, dem geschmolzenen Rohzucker und jeder Art von Melasse angewendet werden und wird dann in folgender Weise ausgeführt: Man verdünnt den Syrup oder die Melasse bis ungefähr 10° B., fügt eine gewisse Menge pulverisirte Kreide und eine geringere Menge essigsauren Kalk hinzu, und sondert die Zucker-

1) D. Belin, Journal des fabricants de sucre, IX Nr. 20; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 515; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 408.

2) Du Rieux, Röttger, Jünemann und Cuillier, Génie industriel 1868 Septbr. p. 158; Polyt. Centralbl. 1869 p. 74.

lösung durch eine Filterpresse von dem entstandenen Niederschlage ab. Die so erhaltene Flüssigkeit ist in dem Maasse entfärbt, dass eine wiederholt durch Knochenkohle filtrirte Lösung den Vergleich mit ihr nicht aushält.

E. Monnier¹⁾ empfiehlt die schweflige Säure zum Bleichen des Zuckers²⁾. Leitet man in eine Kammer, welche Rohzucker enthält, schweflige Säure, so wird derselbe rasch gebleicht; drei Viertel des Farbstoffes werden zerstört (?), ohne dass der Zucker eine Veränderung erleidet. Nach dieser Behandlung riecht er stark nach schwefliger Säure, was aber für die Operationen des Raffinirens ohne Nachtheil ist. Die durch Verbrennen von 4 Th. Schwefel erzeugte schweflige Säure kann ungefähr 1000 Th. Rohzucker bleichen; bei fortgesetzter Arbeit braucht man aber bedeutend weniger schweflige Säure. Die Verbrennung des Schwefels bewirkt man in einem kleinen, neben der Kammer befindlichen Ofen, von welchem aus man die schweflige Säure in die Kammer strömen lässt. Wenn die bleichende Wirkung beendet ist, löst man den Rohzucker in Wasser und neutralisirt die schweflige Säure durch etwas Kalk (3 bis 4 Tausendstel vom Gewicht des Zuckers) oder durch Zuckerkalk, welchen man durch Anrühren von Kalkmilch mit Melasse bereitet. Monnier hat sich überzeugt, dass die Befürchtung, die schweflige Säure könne einen Theil des Rohrzuckers in unkrystallisirbaren Zucker verwandeln, nicht begründet ist. Er fand den Gehalt an unkrystallisirbarem Zucker nach der Behandlung mit schwefliger Säure nicht grösser als vorher, obschon er diese Behandlung 48 Stunden lang dauern liess. Die Wirkung der Behandlung mit schwefliger Säure ist besonders auffallend bei stark gefärbten Colonialzuckern, welche dadurch $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Farbstoffes verlieren; bei schwach gefärbtem Zucker ist die Wirkung weniger merklich.

C. Wöstin³⁾ beschreibt ein Verfahren der Reinigung von

1) E. Monnier, Chemic. News 1868 No. 369 p. 234 und No. 455 p. 93; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 327; Monit. scientif. 1868 p. 639; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 503; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1471; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 358.

2) Dasselbe Verfahren ist bereits im Jahre 1860 von demselben Verf. (der übrigens damals in den technischen Zeitschriften als Mr. Moinier auftrat) beschrieben worden. Vergl. Jahresbericht 1860 p. 360. Dabei ist daran zu erinnern, dass die schweflige Säure zum Raffiniren des Zucker und zur Darstellung desselben im Allgemeinen zuerst von Proust 1811 empfohlen wurde, später wurde derselbe Gegenstand behandelt von Dubrunfaut (1829), E. Stolle (1838), Melsens (1849) und F. C. Calvert (Jahresbericht 1858 p. 310).

3) C. Wöstin, Compt. rend. LXVI p. 891; Monit. scientif. 1868 p. 640; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1135; Chem. Centralbl. 1868 p. 1008.

Rohzucker und Melasse (ohne Knochenkohle und Eiweiss). Man löst das Material in Wasser und setzt zu der passend verdünnten Flüssigkeit Kalkmilch und zwar um so mehr Kalk, je unreiner der Zucker war. Die Kalkmenge, die man zuzusetzen hat, beträgt für die reinsten Zuckersorten nur Tausendtheile, steigt dagegen für die gelben Sorten auf Hunderttheile. Nachdem der Kalk mit dem Syrup innig vermischt worden, leitet man in die Mischung Kohlensäure, bis dieselbe nicht die mindeste alkalische Reaktion mehr zeigt. Diese Operationen müssen, wenn man das Maximum der Wirkung erzielen will, bei einer wenig erhöhten Temperatur ausgeführt werden (der Verf. operirt in seiner Fabrik zwischen 20 und 30° C.). Man beendet die Operation durch ein Aufkochen, welches den Zweck hat, die Bicarbonate zu zersetzen, und verschreitet zu einer mechanischen Filtration, welche der Verf. mittels Filterpressen ausführt. Wenn die Flüssigkeit nicht zu dicht ist, kann man auch die Decantation anwenden. Die Nüance der erhaltenen Syrupe ist auf die Hälfte, ein Drittel oder ein Viertel der ursprünglichen Nüance reducirt, je nach der Menge des Kalkes, welche man genommen hat; je mehr Kalk man nämlich anwendet, desto bedeutender ist die erlangte Wirkung; aus Zucker von citronengelber Farbe erhält man z. B. nach diesem Verfahren mit 4 Proc. Kalk weisse Syrupe, welche direkt auf Raffinade verkocht werden können. Der Geschmack dieser Syrupe ist vollkommen und erinnert durchaus nicht an den unangenehmen Geschmack des Zuckers, von welchem man ausgegangen ist, was eine bedeutende Reinigung des Produktes anzeigt. Die Klärung ist so vollkommen als möglich; die neuen Syrupe filtriren sich leicht und haben den Glanz und die Klarheit, welche man mit Blut oder Eiweiss erlangen könnte; das Verkochen derselben geht sehr leicht von statten. Der Verf. hatte diese letztere Wirkung schon im Jahre 1866 in einer Abhandlung über die Gefahren der Anwendung verdorbenen Blutes bei der Zuckerfabrikation, welche er der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg überreichte und welche diese dem *Conseil médical* des Kaiserreiches zur Beachtung empfahl, angeführt; seitdem haben die meisten russischen Zuckersieder die Anwendung des Blutes bei der Fabrikation des raffinierten Zuckers aufgegeben. Die Frage hatte in Russland eine ganz besondere Wichtigkeit, da viele Sekten in diesem Reiche und unter den die asiatischen Grenzländer desselben bewohnenden Völkern wegen religiöser Bedenken einen mit Anwendung von Blut fabricirten Zucker nicht benutzen wollen.

Zur Erklärung der vorstehenden Reaktionen ist anzunehmen, dass der entstehende kohlensaure Kalk mit der in den Syrupen enthaltenen färbenden Substanz einen unlöslichen Lack bildet. Man kann sich auch davon überzeugen, indem man den Niederschlag nach dem Aus-

waschen untersucht; er zeigt dann eine Farbe, welche an diejenige des Zuckers erinnert, der als Material diente. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass man die Mischung vollständig mit Kohlensäure sättigen kann, ohne dass der Lack wieder aufgelöst wird. Fügt man der durch dieses Verfahren erzielten Entfärbung noch diejenige durch Knochenkohle hinzu, so kann man aus geringeren Zuckersorten die schönste Raffinade erzeugen. Die Melassen geben analoge Resultate. Dieses Verfahren hat besonders das Schätzbare, dass man es mit den gewöhnlichen Apparaten der Rübenzuckerfabriken in Anwendung bringen kann, und dass es diesen Fabriken gestattet, ihre Produkte während des Sommers zu raffinieren und dem Publikum raffinierten Zucker zu liefern, welcher demjenigen der grossen Raffinerien in nichts nachsteht. Die Zuckersorten, welche der Verf. auf der Pariser Ausstellung 1867 in der russischen Abtheilung ausgestellt hatte und für welche er die goldene Medaille erhielt, waren nach diesem Verfahren behandelt.

W. L. Clasen¹⁾ studirte die Einwirkung des Wassers und neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker. Wie schon Soubeiran²⁾ gefunden, erleidet der Zucker durch Wasser in der Wärme dieselbe Veränderung wie mit Säuren. Mit wenig Wasser auf 100° erhitzt, geht er besonders schnell bei Gegenwart von Chlorcalcium und Salmiak in Traubenzucker über³⁾. Béchamp⁴⁾ fand, dass einige neutrale Salze diese Umwandlung verhindern. Derselbe untersuchte den Einfluss von reinem Wasser, von *Zinkchlorid*- und *Chlorcalciumlösung* auf Rohrzucker, ferner den Einfluss von Substanzen, die die *Schimmelbildung* verhindern, und endlich die Einwirkung des ausgekochten und vor Luftzutritt geschützten Wassers auf Rohrzucker. Das Resultat dieser Untersuchungen war, dass durch kaltes Wasser in allen Fällen, wo Pilzbildung ausgeschlossen war, kein Rohrzucker übergeführt wurde, diese scheinbare Einwirkung des Wassers aber lediglich Folge einer als Ferment wirkenden Pilzbildung sei; dagegen hätten einige Salze die Fähigkeit, durch „individuellen Einfluss“ den Rohrzucker umzusetzen. Da die von Béchamp angewandte Untersuchungsmethode an mehreren Unzulänglichkeiten leidet — er erkannte eine Veränderung des Zuckers nur durch den Polarisationsapparat, mittelst dessen er nicht nachweisen konnte, ob nicht schon vor der Pilzbildung eine Umsetzung stattgefunden; ferner dauerten seine Versuchsperioden 9—17 Monate, wobei eine Schimmelbildung

1) W. L. Clasen, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 449; Chem. Centralbl. 1868 p. 553.

2) Journ. f. prakt. Chemie XXVII p. 281.

3) Annal. de chim. et de phys. LXXXIII p. 106.

4) Compt. rend. XXXIX p. 914.

nicht zu vermeiden war — so nahm der Verf. die vorliegende Frage wieder auf, und kam durch angestellte Versuchsreihen zu theilweise ganz anderen Resultaten. Verf. liess reine oder mit verschiedenen Salzen versetzte 10 Proc. Rohrzuckerlösung entweder bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder kochte sie sofort nach der Darstellung oder nach mehrtägigem Stehen und prüfte sie dann mit Fehling'scher Lösung auf ihr Reduktionsvermögen. Die Resultate waren folgende: Reines Wasser führt bei gewöhnlicher Temperatur ohne bemerkbare Pilzbildung den Rohrzucker allmähig in Traubenzucker über. Mehrstündiges Erhitzen sofort nach der Darstellung übt auf den Zucker keinen Einfluss. Die Einwirkung wird durch einige Salze wie Gyps, Gyps und Salmiak, salpetersaures Kali bei gewöhnlicher Temperatur verhindert, durch andere, wie schwefelsaure Magnesia, anscheinend geschwächt. Zuckerlösungen mit gewissen Salzen: Gyps, Kalisalpeter, Bittersalz und besonders Gyps und Chlorammonium versetzt zeigen, wenn sie nach 5tägigem Stehen einige Stunden erhitzt werden, eine verhältnissmässig starke Umwandlung. Beim Erhitzen gleich nach der Darstellung wirkt von Salzen nur Gyps mit Chlorammonium auf die Umbildung des Zuckers. Die Versuche sprechen also für die Annahme Béchamp's von dem „individuellen Einfluss“ verschiedener Salze und gegen seine Behauptung, dass bei der Einwirkung von reinem kalten Wasser nur Schimmelbildung die Veranlassung sei. Schon vor der Schimmelbildung zeigte Fehling'sche Kupferlösung eine Veränderung des Rohrzuckers in seiner Lösung, auch konnte mehrere Tage lang in derselben keine durch Gährung entstandene Säure nachgewiesen werden. Ob bei dem in Rede stehenden Process *Fruchtzucker* oder *andere* die Kupferlösung reducirenden *Kohlhydrate* gebildet werden, entzieht sich vorläufig der Entscheidung.

Ueber die melassebildenden Stoffe und die Zuckermenge, welche durch diese Stoffe ungewinnbar gemacht wird, hat E. F. Anthon¹⁾ seine Meinung mitgetheilt. Nicht allein über die Melassebildung an und für sich, sondern auch über die Grösse des Zuckerverlustes, welchen die Melassebildner bedingen, sind die Ansichten der Chemiker noch sehr verschieden. So sind Manche in Bezug auf die erstere der Ansicht, dass zur Melassebildung nur jene Stoffe Veranlassung geben, welche sich mit Zucker zu nicht krystallisirbaren Verbindungen vereinigen. Andere legen das Hauptgewicht im Allgemeinen auf die organischen, und endlich die Meisten auf die mineralischen Stoffe (auf die Salze), welche von Manchen ausschliesslich als die Melassebildner des Rübensaftes angesprochen werden. Ebenso

1) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 139; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1452; Chem. Centralbl. 1868 p. 999.

differiren die Meinungen über die GröÙe des Zuckerverlustes, welchen die melassebildenden Stoffe veranlassen. So schwanken die Angaben zwischen einem Zuckerverlust von 1 bis 10 Theilen für jeden vorhandenen Theil Melassebildner. Ja, Hochstetter¹⁾ sagt sogar, dass 2 Th. Kochsalz oder Chlorcalcium 100 Th. Zuckerlösung unkrystallisirbar machen, wonach also 1 Th. dieser Salze die 33fache Menge Zucker in Melasse überführen müsste. In neuester Zeit, wo man anfang, die Salze als die eigentlichen Melassebildner anzusehen, wird einfach angenommen, dass 1 Th. Salze 5 Th. Zucker ungewinnbar mache, und Viele begnügen sich dabei einfach mit der Aschenbestimmung, ohne auf die Menge der vorhandenen organischen Stoffe Rücksicht zu nehmen. Diese so sehr von einander abweichenden Ansichten beruhen zwar keineswegs auf ganz willkürlichen Annahmen, ebensowenig aber auf richtigen Grundlagen, indem man sich in den meisten Fällen nicht klar machte, was man vom Standpunkte der Zuckerindustrie zu den melassebildenden Stoffen zu rechnen habe. Einige Beispiele werden dies darthun. Der Eine fand z. B. bei einer Analyse 16,4 Salze neben 52,39 Zucker, ein Anderer 10,18 der ersteren neben 51,0 des letzteren, und ein Dritter bei der Untersuchung einer Colonialzuckermelasse neben 2,71 Salzen 84,58 Zucker. Wird nun nach der jetzt beliebten Weise der Zuckerverlust nach den gefundenen Salzmengen berechnet, so stellt sich heraus, dass im ersten Falle 1 Th. Salze 3,2, im zweiten Falle 5,0 und im dritten sogar 12,7 Th. Zucker in die Melasse übergeführt hatte. Allerdings stimmt nun der zweite Fall mit der Annahme überein, dass 1 Th. Salze die 5fache Menge Zucker raube, und wenn der Verf. auch gern zugiebt, dass dieses Verhältniss das gewöhnlichere ist, indem es der Zusammensetzung einer normalen Rübenmelasse (im Durchschnitt 50 Zucker, 20 organische Stoffe, 10 Salze und 20 Wasser) entspricht, so glaubt er dessenungeachtet, dass die Verallgemeinerung der Annahme, dass 1 Th. Salze 5 Th. Zucker in die Melasse überführe, nicht zulässig erscheint, und zwar weil:

- a) dieselbe für viele Fälle entschieden unrichtig ist;
- b) die im Rübensafte vorkommenden Salze in sehr verschiedenem Grade den Zucker in die Melasse überszuführen vermögen;
- c) diese Annahme den Laien auf ganz falsche Vorstellungen leitet und so die zu einer rationellen Thätigkeit nothwendige klare Einsicht erschwert, und
- d) es endlich vorzugsweise die organischen Stoffe sind, welche der Melasse ihre charakteristischen Eigenschaften ertheilen, auch sogar eine Melassebildung recht gut mit gänzlichem Ausschluss von

1) Journ. f. prakt. Chemie XXIX p. 29.

Salzen denkbar ist, indem z. B. eine reine Zuckerlösung, welche man durch blosse Hitze so weit verändert hat, dass sie braun und unkrySTALLISIRBAR geworden ist, gewiss mit Recht als Melasse betrachtet werden darf.

Um jedoch das Gesagte weiter zu begründen, theilt der Verf. die Resultate einiger absichtlich in dieser Beziehung angestellter Versuche mit. Der Rohrzucker löst sich bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur (14° R.) gerade in seinem halben Gewichte Wasser auf, welche Löslichkeit durch die Gegenwart von Chlorcalcium nicht beeinflusst wird, so dass sich z. B. 60 Th. Zucker auch noch in 30 Th. Wasser auflösen, wenn man ausserdem 12 Th. wasserfreies Chlorcalcium zusetzt. Steigert man aber die Zuckermenge (z. B. auf 80) bei dem angegebenen Verhältnisse von Wasser und Chlorcalcium, so wird selbst nach jahrelanger Berührung der dem Wasser gegenüber im Ueberschuss vorhandene Zucker noch unaufgelöst am Boden liegen. Wird jedoch durch mässige Erwärmung einer solchen Mischung (80 Zucker, 30 Wasser und 12 Chlorcalcium), und zwar zur Vermeidung von Verdampfung in einer zugeschmolzenen Glasröhre, die ganze Zuckermenge aufgelöst, und die Mischung dann ruhig stehen gelassen, so krystallisirt der Zuckerüberschuss allmähig, und zwar im reinen Zustande, wieder aus. Aehnlich dem Chlorcalcium, aber im grellsten Widerspruch mit der oben citirten Angabe Höchstetter's, wirkt auch das Chlornatrium, indem eine warm bereitete Lösung von 80 Zucker, 30 Wasser und 10 bis 11 Chlornatrium (in zugeschmolzener Glasröhre) bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur reinen Zucker in Krystallen ausscheidet. (Eine Thatsache, welche, nebenbei bemerkt, den Zweifel mancher Chemiker an der Existenz des Chlornatrium-Saccharates einigermaassen gerechtfertigt erscheinen lässt.) Auch der Kalisalpeter zeigt ein ähnliches Verhalten, wenn in dessen bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung reiner Zucker mittels mässiger Wärme im Ueberschuss gelöst wird. Der in grösserem Verhältnisse als 2 : 1 in Wasser aufgelöste Zucker krystallisirt auch hier in der Ruhe und bei gewöhnlicher Temperatur wieder aus, während umgekehrt leicht und schnell Salpeter auskrystallisirt, wenn die Mengenverhältnisse so genommen werden, dass das Wasser wol den Zucker, nicht aber die verwendete Salpetermenge bei gewöhnlicher Temperatur in Auflösung erhalten kann, ein Fall, welcher schon eintritt, wenn man z. B. 60 Th. Zucker und 12 Th. Salpeter in 30 Wasser bei gelinder Wärme auflöst und dann erkalten lässt, weil 30 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wol 60 Th. Zucker, aber nicht 12 Th. Kalisalpeter in Auflösung zu erhalten vermögen. So setzte auch in der That ein ungarischer Rohrzucker mit dem enormen Gehalt von ca. 22 $\frac{1}{2}$ Proc. Salpeter diesen sogleich massenhaft in nadel-

förmigen Krystallen ab, als eine warm bereitete Lösung von 10 Th. dieses Zuckers in $3\frac{1}{2}$ Th. Wasser erkaltete. Der Salpeter verbindet somit auch nicht die Krystallisirbarkeit des Zuckers, sowie umgekehrt durch die Gegenwart von Zucker die Krystallisirbarkeit des Salpeters nicht beeinträchtigt wird, und so setzt auch eine mit Salpeter und Zucker gesättigte Lösung Krystalle von Zucker und von Salpeter ab, ohne dass dabei von einer Melassebildung etwas wahrzunehmen ist.

Wenn der Verf. nun, wie er glaubt, durch vorstehende Mittheilung den Beweis geliefert hat, dass die erwähnten Salze nicht im Stande sind, direkt und für sich mit Zucker Melasse zu bilden, so will er damit doch nicht behaupten, dass dieselben keinen Zuckerverlust bedingen, sondern nur darauf hinweisen, dass dieser Verlust zwar auf einem anderen Grunde beruht als die eigentliche Melassebildung, dennoch aber mittelbar sehr wesentlich zur Vermehrung der Melasse beitragen kann, indem der durch die Salze bedingte Zuckerverlust ein um so grösserer ist, je mehr Wasser zur Lösung des vorhandenen Salzes nothwendig ist. So erfordern z. B. bei gewöhnlicher Temperatur 4 Th. wasserfreies Chlorcalcium nur 6 Th. Wasser zur Auflösung, welche ausserdem 12 Th. (höchstens) Zucker in Auflösung zu erhalten vermögen. 1 Th. Kalisalpeter erfordert 8 Th. Wasser zur Lösung, welche ausserdem ihre doppelte Menge Zucker, also 6 Th., in Auflösung erhalten kann. Schwefelsaures Kali endlich erfordert 10 Th. kaltes Wasser, welches ausserdem sein doppeltes Gewicht an Zucker aufzulösen vermag. Da nun aus derartigen Lösungen in der Regel der Zucker als solcher industriell nutzbar nicht mehr gewonnen werden kann, sondern mit in die Melasse übergeführt wird, so ist es auch klar, dass von 1 Th. Chlorcalcium 3 Th. Zucker, von 1 Th. Salpeter 6 Th. Zucker und von 1 Th. schwefelsaurem Kali sogar 20 Th. Zucker ungewinnbar gemacht, resp. in die Melasse übergeführt werden —, Zahlen, welche, wie wol kaum zu bemerken nöthig ist, blos in der Theorie richtig sind, weil bei der gleichzeitigen Gegenwart verschiedener Salze, wie die Praxis sie bietet, deren Einfluss ein sehr abweichender sein kann und muss, indem z. B. eine gesättigte Salpeterlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur doppelt so viel Zucker aufzulösen vermag als sie Wasser enthält, ausserdem aber namhafte Mengen eines anderen Salzes (z. B. von Kochsalz) aufnehmen kann, ohne dadurch die Eigenschaft zu erlangen, neue Mengen von Zucker aufzulösen.

Wenn nun aber nach dem Gesagten es nicht als zulässig erscheint, bei der Abschätzung der durch Melassebildung verloren gehenden Zuckermengen die gefundene Salzmenge zu Grunde zu legen, so fragt es sich, was denn richtiger sei, und in dieser Hinsicht ist der Verf. folgender Ansicht:

Was für den Fabrikanten chemischer Produkte die sogenannten Mutterlaugen sind, ganz dasselbe ist für den Zuckerfabrikanten die Melasse, nämlich das letzte Fabrikationsprodukt, aus welchem der Rest des noch darin vorhandenen Hauptproduktes in Folge der Gegenwart fremder Stoffe nicht mehr mit Vortheil ausgeschieden werden kann. So wie man im ersten Beispiel die Gesamtmenge der vorhandenen fremden Stoffe als Veranlassung zur Mutterlaugenbildung ansehen muss, ebenso hat man bei der Melasse alle jene Stoffe als Melassebildner anzusehen, welche ausser dem Zucker und Wasser in der Melasse enthalten sind, ohne Rücksicht auf ihre Wirkungsweise, und dieselben bei der Abschätzung des durch sie bedingten Zuckerverlustes der Art und in dem Verhältniss zu Grunde zu legen, wie sie in normaler Rübenmelasse im Durchschnitt, und zwar ziemlich übereinstimmend, vorkommen, nämlich auf 80 Gesamt-Nichtzucker 50 Zucker, und somit für jeden Theil der im Ganzen vorhandenen fremden Stoffe $1\frac{2}{3}$, oder für 3 Th. fremder Stoffe 5 Th. Zucker als Verlust anzunehmen. Der Verf. glaubt, dass eine derartige Bezeichnungsweise und Abschätzung des durch die Melassebildung bedingten Zeitverlustes, welche den tatsächlichen Verhältnissen mehr entspricht, um so mehr Beachtung verdient, als sie leichter und sicherer zum Ziele führt als die Aschenbestimmung, indem dabei die blose Polarisation und Wasserbestimmung ausreichend sind, wenn auch nicht zu verkennen ist, dass in einzelnen Fällen — wenn nämlich der Rohzucker ganz abnorme Mengen Salze enthält — auch auf diesem Wege kein richtiges Resultat erhalten werden kann.

Das Auftreten von oxalsaurem Kalk als Incrustation der Abdampfgefässe der Zuckerfabriken, gewöhnlich als Folge des Vorkommens der Oxalsäure in dem Rübensafte angesehen, glaubt E. F. Anthon¹⁾ in einer Bildung von Oxalsäure in dem Kohlensäureofen suchen zu müssen, ohne jedoch Gründe für seine Anschauungsweise beizubringen.

Morelle²⁾ construirte einen Schaumschlag für Zuckerfabriken, welcher das Niederschlagen des, namentlich bei der Saturation sich bildenden Schaumes durch das Aufgiessen von gleichartigem, weil aus dem Gefässe selbst entnommenen Saftes bewirkt.

Ueber die Analyse der Rohzucker und Syrupe sind von H. Landolt³⁾ (in Bonn) werthvolle Beiträge geliefert worden.

1) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 251.

2) Morelle, Journ. des fabricants de sucre IX No. 20; Dingl. Journ. CXC p. 25.

3) H. Landolt, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen 1867 p. 103; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868

I. *α) Analyse der Rohzucker.* Die Rübenrohrzucker enthalten Rohrzucker, Invertzucker, Salze, organische Farbstoffe, unlösliche Bestandtheile und Wasser, wovon Rohrzucker, Salze und Wasser am meisten zu berücksichtigen sind. Zur Bestimmung des Rohrzuckers dienten: Ein Soleil'sches Saccharometer mit Doppelplatte, Quarzcompensator und Röhren von 200 Millimet. Länge, an dessen Scala sich $\frac{1}{10}$ Theilstriche mit vollkommener Sicherheit schätzen liessen, ferner ein Ventzke-Soleil'sches Instrument mit Soleil'scher Doppelplatte, 200 und 100 Millimet. langen Röhren und Scala mit Nonius, $\frac{1}{10}$ Theilstriche angehend; und endlich ein Wild'sches Polaristrobometer¹⁾, wobei nicht der Savart-Wild'sche Doppelquarz, sondern eine einfache, unter einem Winkel von 45° zur optischen Achse geschnittene Quarzsäule von 30 Millimet. Höhe angewandt wurde. Gewöhnlich benutzte man bei diesem Instrument die 200 Millim. lange Röhre. Durch vielfache Versuche wurde die Genauigkeit der Beobachtungen mittels dieser Instrumente festgestellt und gefunden, dass, was die Einstellung betrifft, das Wild'sche Polarimeter mit einem Einstellungsfehler von höchstens $\pm 0,04^\circ$, entsprechend 0,15 Proc. Zucker, die grösste Genauigkeit gewährt, dann das Soleil'sche mit höchstens $0,20^\circ$ ²⁾, entsprechend 0,8 Proc. Zucker, dann erst das Ventzke-Soleil'sche mit höchstens $0,32^\circ$ ³⁾ Einstellungsfehler, entsprechend 0,8 Proc. Zucker, folgt. Es ergab sich ferner, dass zur Erreichung eines genauen Resultats mittels des Ventzke'schen und des Soleil'schen Apparates in der Regel 10 Einstellungen genügen. In Bezug auf den persönlichen Fehler beim Ablesen Seitens verschiedener Individuen zeigte sich, dass derselbe am geringsten und zu vernachlässigen ist beim Wild'schen Instrument; am Ventzke'schen Polarimeter im Mittel $\pm 0,5$ Theilstriche beträgt. Im Allgemeinen liess sich aus den angestellten Versuchen der Schluss ziehen, dass die Genauigkeit, welche bei den optischen Bestimmungen erreicht werden kann, verschiedene Beobachter, verschiedene Instrumente und verschiedene Proben inbegriffen, im Durchschnitt auf 1 Proc. anzusetzen ist. Bei sehr verdünnten Zuckerlösungen, z. B. Rübensaft, diabetischem Harn u. a. ergibt das Titriren mit Fehling'scher Lösung genauere Resultate, auch ist dasselbe bei der Untersuchung der Syrupe und Mellassen vorzuziehen, welche ausser Roh- und Invertzucker noch andere optisch wirksame Körper, wie

p. 1—28; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 1; Zeitschrift für Chemie 1868 IV p. 596; Diagl. Journ. CLXXXVII p. 251; Chem. Centralbl. 1868 p. 793.

1) Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern; Haller.

2) u. 3) Die Einstellungsfehler beim Ventzke'schen und Soleil'schen Instrumente sind auf Grade der Kreistheilung umgerechnet.

Asparaginsäure u. a. enthalten. Zur Bestimmung des im Rohzucker enthaltenen Invertzuckers invertirte man 50 Kubikcentim. der auf Rohzucker untersuchten Flüssigkeit durch Erwärmen mit 5 Kubikcentim. Salzsäure auf 65 — 70°, liess erkalten, ermittelte das jetzt negative Drehungsvermögen bei genauer Beobachtung der Temperatur und erhielt aus dem Vergleiche der gefundenen Zahlen die Menge des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers. Uebrigens thaten die Untersuchungen dar, dass die Rohzucker keinen oder nur geringe Mengen Invertzucker enthielten, sowie man auch durch die Trommer'sche Probe in sehr vielen Zuckern gar keinen, in den übrigen nur Spuren nachweisen kann. Ferner zeigten Analysen, die zu verschiedenen Zeiten mit denselben Zuckerproben vorgenommen wurden, dass Zucker beim Lagern in den Fässern wenigstens innerhalb eines halben Jahres sich nicht oder nur sehr unbedeutend verändert.

β) *Bestimmung der Salze.* Die Salze des Rohzuckers sind hauptsächlich Verbindungen von Kali mit Oxalsäure, Aepfelsäure, Citronensäure. Der Glührückstand des Zuckers besteht fast ganz aus kohlen-saurem Kali mit sehr wenig Cl , SO_3 , NaO , CaO . Scheibler führt durch Glühen des Rückstandes mit Schwefelsäure die kohlen-sauren Salze in schwefelsaure über. Aus dem Gewichte derselben erhält man durch Multiplication mit 1,54 annähernd die Menge der ursprünglichen organischen Salze. Indirect und annähernd lässt sich die Menge der letzteren auf folgende Art ermitteln. Aus der Rohzuckerlösung werden durch Bleiessig die Säuren ausgefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die freien Säuren im Filtrate genau mit Kali neutralisirt; die erhaltenen Salze stellen dann ziemlich genau die des Rohzuckers dar. Führt man dieselben durch Glühen in kohlen-saures Kali über, so ergibt sich durch Rückschluss aus dem Gewichte des kohlen-sauren Kalis und der Menge der angewandten organischen Salze, wieviel organischen Salzen ein bestimmtes Gewicht des Glührückstandes von gewöhnlichem Zucker entspricht. Aus 3 Versuchen berechnete sich die Menge organische Substanz, die auf 1 Gewichtstheil Glührückstand kam, zu: 2,04, 2,05, 1,98 Gewichtsth., und man kann deswegen im Durchschnitt das Gewicht des Glührückstandes mit 2 multipliciren, um die Menge der Rohzuckersalze zu erhalten. Da das vollkommene Weissglühen des Rückstandes lange Zeit und eine Temperatur verlangt, wobei sich kohlen-saures Kali verflüchtigt, so ist es besser, die verkohlte Masse mit Wasser auszulangen und beide Theile, Kohle und Wasserextract für sich zu glühen. Durch Versuche wurde der Gewichtsverlust festgestellt, den der Salzrückstand beim Glühen erleiden kann, und gefunden, dass derselbe bei ungefähr gleichen Salzquantitäten ziemlich genau der Dauer des Glühens proportional, und um so grösser ist, je beträchtlicher die Salzmenge.

Mittelst einer Tabelle wurden bei den Analysen die für die Asche gefundenen Werthe nach ihrer Menge und der Dauer des Glühens corrigirt.

γ) Die *Bestimmung des Wassergehaltes im Rohrzucker* wurde auf directem Wege ausgeführt durch Trocknen von 2—3 Grm. bei 55—60° im Luftbade mit Bunsen'schem Regulateur. In 2 Stunden war die Entwässerung beendet. Der mögliche Fehler betrug, wie Versuche zeigten, $\pm 0,03$ Proc. Indirect ergibt sich der Wassergehalt durch Bestimmung des spec. Gewichts der für Ventzke'sche Polarimeter dargestellten Normallösung (26,048 Grm. auf 100 Kubikcentim.). Diese Bestimmungen fielen im Mittel um 0,44 Proc. zu klein aus wegen der Salze des Rohrzuckers, die specifisch schwerer als reiner Zucker sind und daher die Dichte der Ventzke'schen Normallösung zu hoch finden lassen.

δ) *Bestimmung der unlöslichen Bestandtheile des Rohrzuckers.* Die unlöslichen Bestandtheile, deren Menge in den untersuchten Zuckersorten 0,019—0,035 Proc. betrug, sind anorganische Salze, Cellulosefasern aus den Rüben und hauptsächlich zufällige Bestandtheile, Sand, kleine Holzsplitter u. s. w. Sie wurden durch Filtriren grosser Mengen der Lösung durch gewogene Filter bestimmt.

ε) Die *Farine* enthalten die Bestandtheile des Rohrzuckers und wurden ebenso analysirt wie letzterer.

II. *Analyse der Syrupe.* α) *Bestimmung des Zuckergehalts.* Die Polarisation giebt bei den Syrupen ungenaue Resultate wegen des Gehalts derselben an anderen optisch wirksamen, meist linksdrehenden Substanzen. Die Inversion ist nicht anzuwenden, da die durch Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzten organischen Säuren theils rechts-, theils linksdrehend sind und ganz confuse Resultate herbeiführen. Es ist daher das Titiren mit Fehling'scher Lösung vorzuziehen.

β) Die *Bestimmung der Salze* sowie die Berechnung aus dem Glührückstande geschieht ebenso wie bei den Rohrzuckern, nur kann die Correction für verflüchtigte Salze wegfallen, da das Glühen nur kurze Zeit dauert.

γ) Die *Wasserbestimmung der Syrupe* ist von Schwierigkeiten begleitet. Eine völlige Befreiung von Wasser ist bei gewöhnlichem Luftdrucke, selbst wenn man über 100° erhitzt und trockne Luft überleitet, nicht möglich. Man wendet deswegen zum Trocknen zweckmässig folgenden Apparat an. Ein Messingrohr, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung steht, ist umgeben von einem äusseren concentrischen, welches mit Wasser gefüllt und erhitzt werden kann. In das innere Rohr bringt man die zu trocknende Substanz und ein Gefäss mit wasserentziehenden Körpern, zuerst Chlorcalcium, dann wasserfreier Phosphorsäure, und pumpt die Luft aus. Aber selbst bei

diesem Apparate sind mehrere Tage zur vollkommenen Trocknung nöthig. Die indirecte Wasserbestimmung mittelst des spec. Gewichtes muss bei den Syrupen noch ungenauere Resultate geben, als beim Rohzucker, da erstere noch weit reicher an Salzen und anderen störenden Stoffen sind als dieser. Und in der That gab das Aräometer bei einem Versuche den Wassergehalt um 4 Proc. zu niedrig an.

Ueber die Bestimmung des Aschengehaltes der Rohzucker hat C. Scheibler¹⁾ Mittheilungen gemacht und empfohlen, von einer Durchschnittsprobe des Zuckers etwa 1 bis 2 Grm. abzuwiegen und mit conc. Schwefelsäure befeuchtet in kleinen, flachen Platinschalen im Muffelofen zu glühen. Der Zucker bläht sich hierbei nur *sehr wenig* auf und die basischen Bestandtheile bleiben als schwefelsaure Salze zurück. Da bei der Behandlung mit Schwefelsäure vorhandene Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, überhaupt flüchtige anorganische Säuren vertrieben werden, so können die auf diesem Wege erhaltenen Aschenbestimmungen nicht ganz richtig werden; nach zahlreich angestellten Versuchen fallen sie um $\frac{1}{10}$ höher aus, als die nach der gewöhnlichen umständlichen Methode erhaltenen, so dass man zur Erreichung brauchbarer Resultate $\frac{1}{10}$ in Abzug zu bringen hat. Da nach verschiedenen Angaben diese Methode keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern sollte, so haben E. Boivin und D. Loiseau²⁾ eine Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen hervorgeht, dass die Einäscherung mit Schwefelsäure constante Resultate liefert, wenn man die Verbrennung nur langsam bewirkt, dass sie aber bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel sehr unzuverlässige Zahlen geben kann.

E. F. Anthon³⁾ beschreibt eine Methode der approximativen Werthabschätzung der flüssigen Zuckerprodukte nach ihrer Dichte. Reine, bei $17\frac{1}{2}^{\circ}\text{C.}$ völlig gesättigte Zuckerlösung hat ein specifisches Gewicht von 1,3300, gewöhnlich auskrystallisirte Rübenzuckermelasse dagegen eine Dichte von ca. 1,40 bis 1,41; Zahlen, welche weit auseinanderliegen, und deren Zwischenglieder, wie leicht einzusehen, dem verschiedenen Reinheitszustande der zwischen Raffinade, Klärsel und Melasse-stehenden Zuckerlösungen entsprechen, und somit einen Maassstab für diesen abzugeben ver-

1) Vergl. Stammer's Jahresbericht für Zuckerfabrikation IV p. 221 (ferner Dubrunfaut, Jahresbericht 1867 p. 438).

2) E. Boivin u. D. Loiseau, Nach dem Journal des fabricants de sucre vom 6. Febr. 1868 in Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 68; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 389.

3) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 135; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1451; Chem. Centralbl. 1868 p. 1007.

mögen. Diese Thatsache wurde bereits im Jahre 1830 von Dubrunfaut und Pascal de Bourgoïn benutzt, und eine Tabelle darnach entworfen, aus welcher der Werth (Reinheitszustand) der Syrupe etc. nach deren Dichte zu entnehmen ist. Bei Abfassung dieser Tabelle wurde jedoch irrthümlicherweise von der Annahme ausgegangen, dass die fremden Stoffe im Syrup nur in Schleim (resp. nur aus organischen Stoffen) bestehen. Da dies jedoch in der Wirklichkeit nicht der Fall ist, sondern neben den organischen auch mineralische Stoffe vorhanden sind, und diese in Folge ihres grösseren specifischen Gewichtes bei ihrem Uebergange in Lösungen bei gleicher Menge die specifische Dichte dieser auch in grösserem Verhältniss steigern als organische Stoffe, so sind die in jener Tabelle gebotenen Zahlen auch unrichtig, und zwar die für Zucker zu niedrig, jene für „Schleim“ dagegen zu hoch angesetzt. Dieser Umstand mag denn auch der Grund gewesen sein, dass man dieser Tabelle keine weitere Beachtung schenkte und dieselbe in Vergessenheit gerieth. Auf ihre Existenz wurde der Verf. erst zufällig aufmerksam, nachdem er schon lange zu gleichem Zwecke eine ähnliche Tabelle ausgearbeitet und sich derselben unzählige Mal zu seiner Zufriedenheit bedient hatte, indem er bei Abfassung derselben den thatsächlichen Verhältnissen Rechnung getragen zu haben, und zu so weit richtigen Zahlen gelangt zu sein glaubt, dass seine Tabelle für den Zuckerfabrikanten praktischen Werth hat, indem sie ihn in den Stand setzt, den Werth einer jeden kalt gesättigten Zuckerlösung, wie sie in der Zuckerfabrikation als Abläufe, Syrupe und Melassen vorkommen, zwar nur annähernd — für die meisten Fälle aber sicher hinlänglich genau — und vor Allem sehr leicht und sehr schnell zu bestimmen. Bei Anwendung dieser Tabelle, welche nachstehend abgedruckt ist, bedarf es nicht des Austrocknens und Einäscherns, sondern nur der Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche sich in einigen Minuten ausführen lässt. Zur möglichst raschen und doch genügend genauen Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient der Verf. sich eines gleichförmig konischen Fläschchens von ca. 3 Zoll Höhe, 10 Linien unterem und 4 Linien oberem Durchmesser mit glatt geschliffenem Rande (ohne Stopfen oder Deckplatte). Dieses Fläschchen gestattet bei seiner $3\frac{1}{2}$ Linien im Durchmesser weiten Oeffnung ein Füllen und Entleeren mit unverdünnter Melasse und ein leichtes und völlig gleichförmiges Füllen, wenn man dasselbe gegen ein Fenster hält und so lange von der zu prüfenden Flüssigkeit zusetzt oder bei etwaiger Ueberfüllung wieder abnimmt, bis die Oberfläche eine ebene ist und in gleichem Niveau mit dem Rand des Fläschchens liegt, wobei man sich zuletzt, um selbst die geringsten Mengen zugeben oder abnehmen zu können, eines dünnen zugespitzten Glasstabes bedient.

Wenn die Dichte einer bei 17,5° C. gesättigten Zucker- lösung folgende ist,	so enthält die- selbe auf 100 Zucker folgende Mengen Nicht- zucker	und hat folgende pro- centische Zusammen- setzung :			und somit fol- gender Zucker- Quotienten
		Zucker	Nicht- zucker	Wasser	
1,3300 = 66,6 Proc. Sacch.	0	66,66	0	33,34	100,1
1,3322 = 67	4,1	64,85	2,66	32,49	95,1
1,3384 = 68	8,3	63,70	5,29	31,01	92,3
1,3446 = 69	12,4	62,56	7,76	29,68	88,9
1,3509 = 70	16,5	61,42	10,13	28,45	85,8
1,3572 = 71	20,7	60,28	12,48	27,24	82,8
1,3636 = 72	24,8	59,14	14,67	26,19	80,1
1,3700 = 73	29,0	58,00	16,82	25,18	77,5
1,3764 = 74	33,2	56,85	18,87	24,28	75,0
1,3829 = 75	37,3	55,70	20,77	25,53	72,9
1,3894 = 76	41,4	54,56	22,59	22,85	70,7
1,3959 = 77	45,6	53,42	24,36	22,22	68,6
1,4025 = 78	49,7	52,28	25,98	21,74	66,7
1,4092 = 79	53,9	51,14	27,56	21,30	65,0
1,4059 = 80	58,0	50,00	29,00	21,00	63,3

E. F. Anthon¹⁾ beschreibt die Mängel in der üblichen Bezeichnungsweise der analytischen Ergebnisse von Zuckerprodukten. Bekanntlich werden meist die theils gefundenen, theils die durch Differenz berechneten Bestandtheile der Art zusammengefasst, dass die Totalzuckermenge, dann die gefundene Aschenmenge (worunter man sich, im Gegensatz zu den organischen Stoffen, die mineralischen Bestandtheile nicht bloß vorstellt, sondern häufig sich geradezu des Ausdruckes Mineralstoffe bedient) und endlich die organischen Stoffe zusammengenommen aufführt, eine Darstellungsweise, welche auch in den meisten Fällen dem Industriellen genügt. Anders verhält es sich aber mit der Art und Weise, wie man dabei die Zahlengruppen bildet. Gewöhnlich stellt man die direct gefundene Aschenmenge nach Procenten in Rechnung. Nun ist aber die resultirende Aschenmenge, abgesehen von anderen noch zu berührenden Momenten, je nach der Methode des Einäscherns eine verschiedene, nicht bloß qualitativ, sondern auch quantitativ. Beim Einäschern der zu untersuchenden Stoffe für sich besteht sie zu $\frac{4}{5}$ aus kohlensauren, beim Einäschern unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure gänzlich aus schwefelsauren Verbindungen, und man nimmt somit Zahlen mit in Rechnung, welche sich auf Stoffe und Stoffmengen beziehen, wie sie in der untersuchten Substanz gar nicht vorhanden waren und welche die resulti-

1) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 244; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1521.

rende Zahl zu gross erscheinen lassen. In noch weit höherem Grade ist dies der Fall, wenn man nach dem in neuester Zeit von Landolt gemachten Vorschlage die gefundene Aschenmenge verdoppelt und die so erhaltene Zahl als den Salzgehalt in Rechnung stellt, wie er es in seinem Bericht über die auf Veranlassung der preussischen Regierung ausgeführten Analysen von Zuckerprodukten gethan hat, wozu er durch den Umstand veranlasst wurde, dass die im Rübensaft vorkommenden organischsauren Alkalien beim Einäschern ziemlich genau ihr halbes Gewicht Asche geben, und dadurch, dass er es für angezeigt erachtete, dieselben ihrer ganzen Menge nach als Salze anzusprechen. Vom Standpunkte der Wissenschaft mag vielleicht gegen diese Gründe nicht viel einzuwenden sein; vom Standpunkte des Industriellen aber wird dies sicher nicht zugestanden werden. Letzterer wird, wenn von Salzen in den Zuckerprodukten die Rede ist, stets nur die mineralischen Bestandtheile (die Alkalien, Chlor, Schwefelsäure etc.), nie aber Das vor Augen haben, was die reine Chemie im ausgedehntesten Sinne des Wortes unter Salzen versteht, und die vorhandenen organischen Säuren wohl unter allen Umständen den organischen Stoffen zuzuppiren, wodurch er denn auch sicher zu einer richtigeren Vorstellung gelangt.

Um das Gesagte durch ein Beispiel zu erläutern, sei hier das Resultat einer Melasse-Analyse nach dem Analytiker (Stohmann) selbst und nach Landolt's Vorschlag umgerechnet zusammengestellt. Diese Melasse enthielt 52,3 Zucker, 20,7 Wasser und 27,0 fremde Stoffe (letztere aus 11,2 Salzen, 9,4 stickstoffhaltigen und 6,4 stickstofffreien organischen Verbindungen bestehend).

	Zucker	Wasser	Organ. Stoffe	Salze
oder was dasselbe	52,3	20,7	15,8	11,2
nach Landolt wäre die Zusammen- setzung dagegen	52,3	20,7	4,6	22,4

Welche von beiden Zusammenstellungen der Zuckerindustrie für die richtige anerkennen wird, darüber kann wohl nicht der geringste Zweifel obwalten; und doch tritt der Widerspruch in beiden Zahlenreihen noch weit greller hervor, wenn man von den 11,2 Proc. der gefundenen Asche die darin enthaltene Kohlensäure, welche mindestens $\frac{1}{3}$ vom Gewichte derselben betrug, in Abzug bringen und den organischen Stoffen zuschlagen wollte. Vor Allem kann und muss man an die Zusammenstellung des Resultates einer Analyse die Forderung stellen, dass sie der Wahrheit und den thatsächlich obwaltenden Verhältnissen entspreche und nicht unausweichlich zu falschen Vorstellungen führe, da hierdurch die Wissenschaft nur zu leicht dem praktischen Fabrikanten zum Irrlichte wird. Um zu einem möglichst

richtigen Bilde zu führen und den Industriellen in Stand zu setzen, aus den ihm gebotenen Analysen den möglich grössten Nutzen zu ziehen, schlägt der Verf. vor, dass man sich dahin einige, die Analysen von Rohzucker, Syrup und Melasse für die gewöhnlichen Fälle in folgender Weise zum Ausdruck zu bringen:

- a) Gesamtzuckergehalt nach der Polarisation;
- b) Gehalt an freiem, gewinnbarem Zucker;
- c) Gesamtgehalt an organischen Stoffen;
- d) Gehalt an frei gedachten (nicht kohlen-sauren) Alkalien, incl. der damit verbundenen Mineralsäuren, wonach also, wie schon oben bemerkt, von der gefundenen Aschenmenge $\frac{1}{5}$ für die darin vorhandene, von organischen Stoffen herrührende Kohlensäure in Abzug zu bringen und den organischen Stoffen zuzuschlagen wäre. Die Namen „Salze“ und „Aschenbestandtheile“ für die letztangeführte Stoffgruppe hätte zur Vermeidung falscher Vorstellungen beim Laien zu entfallen, und wäre dafür der Ausdruck „Mineralstoffe“ zu wählen.

Bei dieser Gelegenheit kann der Verf. nicht umhin, auf die schon mehrseitig betonte Mangelhaftigkeit der jetzt im Handel üblichen Werthsbezeichnung des Rohzuckers hinzuweisen. Fast allgemein wird beim Handel mit Rohzucker in Bezug auf dessen Gehalt (abgesehen von den durch die Farbe bedingten Qualitätsabstufungen) die blose Polarisation zu Grunde gelegt und dabei keine Rücksicht auf die gleichzeitig vorhandenen Mengen fremder Stoffe genommen, und doch kann thatsächlich bei einer und derselben Polarisation der Nettowerth um 4 bis 6 Proc. und darüber differiren. Wenn man nun berücksichtigt, dass es sich für den kaufenden Raffineur gar nicht oder doch nur untergeordnet darum handelt, wie viel ein Rohzucker polarisirt, sondern, nur darum, was derselbe an ausbringbarem Zucker enthält, so ist es einleuchtend, dass beim Rohzuckerhandel nicht dessen Totalgehalt an Zucker nach der blosen Polarisation, sondern der Nettowerth als Basis benutzt werden sollte.

E. F. Anthon ¹⁾ bestimmte das specifische Gewicht einer bei 17,5° R. gesättigten Zuckerlösung. Verschiedene Beobachtungen, welche der Verf. wiederholt über die ungleiche Dichte einer bei 17,5° C. gesättigten reinen Zuckerlösung machte, gaben zu folgendem Versuche Veranlassung. Auf eine 10 Zoll hohe Schicht in einer weiten Glasröhre befindlicher, grobkörnig pulverisirter Raffinade wurde eine durch sehr anhaltendes Schütteln von destillirtem Wasser mit viel überschüssiger, fein pulverisirter Raffinade

1) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 246; Polyt. Centblatt 1868 p. 1524.

dargestellt und somit wenigstens nahezu gesättigte Zuckerlösung so gegossen, dass sie nur die Zwischenräume des Zuckers ausfüllte, und durch 16 Stunden bei $17,5^{\circ}$ C. stehen gelassen. Nunmehr wurde ein Theil der Lösung klar abgelassen und gab ein spezifisches Gewicht von 1,3272 zu erkennen. Nach Verlauf von weiteren 16 Stunden bei gleicher Temperatur wurde wieder ein Theil der Zuckerlösung abgelassen, deren Dichte sich wieder genau zu 1,3272 bei $17,5^{\circ}$ C. herausstellte. Nun liess der Verf. den Rest der Zuckerlösung, welcher gleichfalls dieselbe Dichte zeigte, ablaufen, und stellte ihn auf flacher Schale bei $18-20^{\circ}$ C. zur freiwilligen Verdampfung so lange an die Luft, bis sich Zuckerkrystalle ausgeschieden hatten. Der klare Theil der Lösung zeigte nunmehr eine viel grössere Dichte, nämlich 1,3577, und setzte, als er 24 Stunden in einem verstopften Fläschchen bei $17,5^{\circ}$ C. erhalten wurde, festen Zucker ab, unter Verminderung seiner Dichte auf 1,3355. In den nachfolgenden 24 Stunden reducirte sich die Dichte bei $17,5^{\circ}$ C. auf 1,3338, in noch weiteren 24 Stunden auf 1,3300. Mit dieser Zahl schien die Grenze der Abnahme der Dichte erreicht zu sein; denn sie blieb sich in den nun folgenden 36 Stunden bei $17,5^{\circ}$ C. vollkommen gleich. Hiernach kann die Dichte einer bei $17,5^{\circ}$ gesättigt erscheinenden Zuckerlösung eine verschiedene sein, je nachdem dieselbe bloss durch anhaltendes Schütteln von Wasser mit überschüssigem Zucker bei $17,5^{\circ}$ C. oder durch Erkaltenlassen einer etwas übersättigten Lösung auf $17,5^{\circ}$ C. dargestellt worden ist. Da jedoch bei einem und demselben Stoffe und für eine und dieselbe Temperatur füglich nicht zweierlei Sättigungsgrade denkbar sind, so kann der Grund davon wohl nur darin liegen, dass entweder die Zahl 1,3272 noch nicht als der der Temperatur von $17,5^{\circ}$ C. vollkommen entsprechende Sättigungsgrad anzusehen ist, oder dass man die Zahl 1,3300 bereits einem Zustande von Uebersättigung zuzuschreiben hat, worüber der Verf. indessen sich noch keine bestimmte Ansicht gebildet hat.

Die Berichte über die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 bringen über die statistischen und technologischen Verhältnisse der Zuckerindustrie werthvollste Beiträge, so

- 1) der Preussische (oder Norddeutsche) Bericht; Berlin 1868 von L. Wrede (p. 459—483);
- 2) der österreichische Bericht; Wien 1868 Lieferung 7 von Ed. Schmidt (p. 86—93, 144—185);
- 3) Rapports du Jury international, Paris 1868; Bericht von Baron Thenard Tome VIII p. 295; Bericht von Dureau Tome XI p. 281;

ferner schliessen sich hier an:

- 4) Annalen des Norddeutschen Bundes 1868 No. 2 u. 3 p. 305 (statistischer u. finanzwirtschaftlicher Bericht von G. Hirth).

d) *Knochenkohle.*

Ueber einige Eigenschaften der Knochenkohle theilt V. Wallace¹⁾ seine Beobachtungen mit. In den Clyde-Zuckerraffinerien werden jährlich etwa 5000 Tonnen Knochenkohle im Gebrauch sein und 1500 aufgefrischt werden, zu deren Bereitung sehr verschiedenes Material dient. Am besten sind die im Haus gesammelten Knochen, demnächst die Schenkelknochen von den Saladeras aus Brasilien und Buenos Ayres, am schlechtesten die von alten Schlachtfeldern. Zur guten Knochenkohlebereitung ist langsames Brennen, bei nicht zu hoher Hitze erforderlich. Der Betrag an Kohle ist in der besten Knochenkohle durchschnittlich 10 Proc.; an Wasser enthält die käufliche ebenfalls 10 Proc. Den Stickstoffgehalt fand der Verf. 1,55 Proc. in der Totalmenge von 8,5 aus Hausknochen bereiteter Kohle, 1,08 in 9 aus fremden Knochen dargestellter Kohle. Alte Knochenkohle enthielt nur 0,3—0,55 N auf 15—17 Kohlemasse. Neue Knochenkohle enthält stets Spuren von Ammoniak, bisweilen in Form von Schwefelammon, ferner (wenn sie überbrannt ist) Schwefelcalcium und brennbare Gase, die oft mit der Luft der Cisterne explosive Gasmengen bilden. Die Sulfurete des Ammons und Calciums sollen den Zuckerlösungen sehr schädlich sein. Eine Tonne neuer und trockener Knochenkohle nimmt den Raum von 48—50 Kubikfuss (engl.) ein, eine Tonne alter nur den Raum von 40, 35, 30, selbst 28 Kubikfuss, aber das absolute spec. Gewicht neuer und alter Kohle weicht wenig von einander ab. Diese Vermehrung des relativen spec. Gewichts bei öfters wiederbelebter Kohle setzt der Verf. besonders auf Rechnung der Porenverminderung der Kohle, welche in Folge der Agglutination der Phosphatpartikeln während des Brennens eintritt. Frische neue Kohle kann 80—100 Proc. Wasser aufnehmen und wird mit 20 Proc. Wasser kaum merklich feucht, alte Kohle nimmt 30 bis 45 Proc. Wasser auf und wird schon durch 5 Proc. merklich feucht. Da nach dem Gebrauch die Kohle (beim Beleben) ihren Kohlenstoff von 8—9 auf 14—15 vermehrt und dadurch ihre Porosität vermindert, so waschen die Clyde-Raffinerien vor der Belebung ihre Kohlen mit heissem Wasser aus. Die Kohle absorbiert von den verschiedenen anwesenden Salzen namentlich Gyps, und dieser ist besonders gefährlich; um ihn zu entfernen wäscht man die zu belebende Kohle mit schwachem Zuckerwasser. Von den organischen Materien absorbiert sie leicht Gummi und Eiweiss, ausser den Farbstoffen. Der kohlen-saure Kalk in der Knochenkohle ist nützlich zur Absättigung der fast

1) V. Wallace, *Chemic. News* 1868 No. 442 p. 249; *Journ. f. prakt. Chemie* CV p. 314.

immer anwesenden Säuren. Wenn er unter $2\frac{1}{2}$ Proc. fällt, riskirt man stets saure Flüssigkeit. Die Kohle hat auf die von ihr absorbirten organischen Stoffe einen sehr oxydirenden Einfluss und die entstehenden Säuren, welche in die Waschwässer gerathen, führen die Produkte des zersetzten Schwefelcalciums, gelöstes Eisen etc. mit sich und verderben die Zuckersäfte, in welche sie fließen. Um dies zu verhüten, hält der Verf. die Kohlenfilter, so lange die Zuckersäfte sich darin befinden, auf 65° C., wodurch die Gährung verhindert wird, dann wäscht er mit kochendem Wasser vollständig aus.

E. F. Anthon¹⁾ zeigte durch Versuche die Verschiedenheit der Wirkung der Knochenkohle auf Zuckerlösungen, je nach deren Concentration. Zu dem Ende wurde normale Rübenzuckermelasse von $23-24^{\circ}$ B., mit 93 Nichtzucker auf 100 Zucker, bei 70° R. durch ein 4 Fuss hohes enges Filter mit feinkörniger, heiss ausgewaschener Braunkohle (1 Th. Melasse auf 4 Th. Kohle) filtrirt und dabei die auf einander folgenden Filtrate erhalten mit

Dichte	1,0399	1,0729	1,0854	1,0588	1,0259	1,0133
Nichtzucker	37,5	58,0	79,8	148,4	100,0	37,5
auf 100 Zucker						

Ähnliche Resultate ergaben sich mit Knochenkohle, durch welche Melasse filtrirt wurde, die auf 100 Th. Zucker 109,2 Nichtzucker enthielt

Dichte	1,0488	1,1230	1,1320	1,1028	1,0530	1,0212	1,0200
Nichtzucker	65,5	87,2	109,3	123,3	98,4	76,6	67,2

Es nahmen also in den aufeinander folgenden Filtraten die Dichtigkeiten zu, und dann wieder ab, und der Kohle kann der Nichtzucker wieder entzogen werden, den sie aus der Melasse aufgenommen. Diese Entziehung ist am stärksten, wenn die Dichtigkeit des Filtrats bereits wieder sinkt. Ferner hat Anthon durch Knochenkohle so lange sattrothe Infusion von Fernambuk und Knochenkohle laufen lassen, bis die Kohle keinen Farbstoff mehr aufnahm, diese dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen und mit wasserklarem Klärsel übergossen, worauf dieses wieder roth ablief. Diese Beobachtungen müssen manche Ansicht von der Wirkungsweise der Kohle in Zweifel ziehen, so z. B., dass der Dünnsaft, welcher nach dem Dicksaft durch das Filter geht, die Bestandtheile wieder auflöst, welche der Dicksaft darin abgesetzt hat; ferner dass das Spodium auf dünne Säfte weniger wirke, als auf dicke, und in Folge dessen die Absüßwässer schlecht seien u. s. w.

1) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 72; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1448; Chem. Centralbl. 1868 p. 1004.

Lässt man durch gefärbte Kohle, welche mit Zuckerlösung völlig farblos gewaschen ist, eine nahezu gesättigte Sodalösung laufen, so nimmt diese doch grosse Mengen von Farbstoff auf; wenn die Sodalösung farblos abläuft, entzieht kohlen-saures Kali, und nach diesem Aetzkali der Kohle aufs Neue Farbstoff. Anthon erklärt diese Erscheinungen nicht aus chemischen Verhältnissen, sondern durch die Annahme, dass die Kohle einen Theil ihres Farbstoffs fahren lässt, wenn sie unter Verhältnisse kommt, unter denen ihre physikalische Absorptionsfähigkeit eine andere ist.

K. Stammer¹⁾ untersuchte die Einwirkung der Salzsäure auf die Betriebs-Knochenkohle, wobei er folgende Fragen zu beantworten suchte: a) Wie verhält sich die praktisch durch die Salzsäure bewirkte Entkalkung zu der aus den angewandten Mengen berechneten? b) Wie wird die Wirkung der Salzsäure auf eine gegebene Kohle durch die verschiedene Grösse der darin vorhandenen Körner abgeändert? c) Wie viel phosphorsaurer Kalk wird beim Säuern gelöst? d) In welchem Verhältnisse wird die Entfärbungskraft der Kohle durch die Entkalkung erhöht und wie verhalten sich hierbei die verschiedenen Körnungsgrade? Bezüglich der Beantwortung dieser Fragen sei auf die Abhandlung verwiesen (da der uns zugemessene Raum ein näheres Eingehen in die Details der Zuckerfabrikation nicht weiter gestattet).

E. F. Anthon²⁾ theilt seine Beobachtungen mit über das Absorptionsvermögen der Kohle gegen Farbstoffe und andere organische Stoffe; ferner sucht derselbe die Frage zu beantworten, ob die Knochenkohlefiltration in der That unentbehrlich sei³⁾. Er thut dies im verneinenden Sinne, besonders wenn es gelingen sollte, den Läuterungsprocess noch weiter zu vervollkommen.

Die Gährungsgewerbe.

A. Gährung im Allgemeinen.

A. Trécul⁴⁾ giebt einige Notizen über die Bierhefe und über *Mycoderma cerevisiae*, die grosse Unkenntniss der in den letzten

1) K. Stammer, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie XVII p. 676; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 64; Stammer's Jahresbericht für Zuckerfabrikation VII (pro 1868) 1868 p. 242.

2) E. F. Anthon, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 75.

3) Dingl. Journ. CLXXXIX p. 137; Chem. Centralbl. 1868 p. 1004.

4) A. Trécul, Monit. scientif. 1868 p. 703.

Jahren erschienenen Abhandlungen über die Hefe darthun und nichts neues geben.

E. Ostersetzer¹⁾ theilt seine Erfahrungen über die Verunreinigungen der Bierhefe mit. Es ist ein naheliegender Gedanke, die gewöhnliche billige, oft völlig werthlose Bierhefe in ein Produkt umzuwandeln, welches im Aussehen und in den Eigenschaften der werthvollen Presshefe gleich oder nahe kommt. Bekanntlich sind auch zahlreiche Versuche in dieser Richtung gemacht worden, die jedoch nicht zu den gewünschten Resultaten führten. Um eine rationelle Methode für die Reinigung der Bierhefe zu finden, scheint es vor allem Anderen nothwendig, die Verunreinigung dieses Produktes möglichst genau kennen zu lernen. Durch mikroskopische Untersuchungen hat nun der Verf. nachgewiesen, dass die Hefenzellen, wie übrigens vorauszusehen war, sich völlig so wie die der reinsten Presshefe verhalten, und dass die Verunreinigungen der Bierhefe lediglich in mechanischen Beimengungen zu suchen sind. Diese lassen sich aber nicht auf chemische, sondern nur auf mechanische Weise beseitigen. Hier bleibt aber kaum ein anderer Weg als der des Waschens und Schlämmens mittelst Wasser, wobei die Verunreinigungen wegen der geringen Differenz zwischen der Dichte der Hefen und jener vielen Beimengungen nicht nur unvollständig entfernt werde, sondern auch das Vermögen der Hefe, den Zucker zu spalten, beträchtlich verringert wird. Die Hoffnung, eine Reinigung der Bierhefe vornehmen zu können, ist mithin eine sehr geringe. Trotzdem sind des Verf.'s Beobachtungen nicht ohne Interesse. Nach denselben enthält jede Bierhefe ausnahmslos grössere oder kleinere Quantitäten von Geweberesten des Gerstenkornes und des Hopfenzapfens; Blatt- und Stengeltheile des Hopfenzapfens treten häufig auf. Von häufig vorkommenden Hopfenbestandtheilen sind noch hervorzuheben die leicht erkennbaren Hopfendrüsen und die beiden 0,5 Centim. langen Griffel der Hopfenblüthe, welche leicht an den dichtgedrängt stehenden kolbenförmigen Haaren, womit sie überdeckt erscheinen, zu erkennen sind. Hin und wieder begegnet man auch kegelförmig gestalteten Haaren, die theils vom Gerstenkorne, theils von der Hopfenfrucht herrühren. — Ausser diesen organisirten Beimengungen findet sich in allen Bierhefen noch eine formlose organische, aus kleinen braunen, in Alkohol und Alkalien auflösblichen Klümpchen bestehend. Dieser Körper dürfte wol ausgeschiedenes Hopfenharz sein. In einigen Bierhefen fanden sich Stärkekörnchen vor, die in Form und Grösse mit jenen des Gersten-

1) E. Ostersetzer, Dingl. Journ. CXC p. 237; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 486; Polyt. Notizbl. 1868 p. 372; Polyt. Centralbl. 1869 p. 73.

kornes übereinstimmten. Auffallend war die Bläuung dieser Körner durch Jod. Sie enthielten also noch viel Granulose, obschon sie wahrscheinlich den ganzen Brauprocess durchgemacht. — Ausserdem finden sich in der Hefe zuweilen Insecten, dem Genus *Aphis* (Blattlaus) angehörend, was übrigens, wie J. J. Pohl¹⁾ in einer Notiz bemerkt, schon längst bekannt ist. Das Insect ist die Hopfenblattlaus (*Aphis lupuli*).

A. Payen²⁾ giebt einige Notizen über die Fabrikation der Wiener Hefe, die man aus einem Gemenge von Malz, Roggen und Mais (ohne Hopfen) darstellt. Diese Körner geben nach dem Quetschen und Einteigen eine Maische, welche, mit einem Ferment versetzt, einer 62 Stunden lang dauernden Alkoholgährung unterworfen wird. Während derselben erzeugt sich zunächst ein leichter Schaum; dann erscheint Hefe, welche auf der Flüssigkeit schwimmt und drei bis vier Mal abgeschöpft wird; die zuletzt sich bildenden Antheile lässt man unbeachtet. Aus 100 Th. Frucht soll man auf diese Weise 10 Th. Hefe gewinnen. Es ist einleuchtend, dass diese Methode, da sie den wirksamsten Antheil der das Ferment bildenden kugelförmigen Vegetationen zu sammeln gestattet, eine Hefe von weit besserer Qualität giebt, als die ist, welche man sammelt, indem man die zu Boden gesunkenen, bereits abgestorbene Hefenportionen enthaltenden Antheile mit den zarten Antheilen mengt, welche durch ihre eigene Thätigkeit und durch die Kohlensäureblasen der gegohrenen Maische suspendirt erhalten sind. Nach der mikroskopischen Untersuchung besteht die Wiener Hefe aus eiförmigen Körnchen von ziemlich regelmässiger Grösse; die meisten derselben messen in ihrem grössten Durchmesser durchschnittlich ein Hundertstel Millimeter (zwischen 9 und 12 Tausendstel Millimeter). Manche sehr kleine kugelförmige Körnchen, welche ohne Zweifel noch jünger waren, hatten einen Durchmesser von 2 bis 3 Tausendstel Millimeter. Alle vollständig entwickelten Körnchen enthielten eine grauliche Substanz, in welcher sich durchaus keine bestimmten Formen unterscheiden liessen. Mit einer wässerigen, mit sehr wenig Alkohol versetzten Jodlösung in Berührung gebracht, färbten sich die Körnchen bräunlich orange. Als sie auf dem Objectträger in etwas Schwefelsäure von 60° B. gebracht wurden, zerfiel die körnige Substanz zum grössten Theil und löste sich auf, indem vier, fünf oder sechs ölarartige Tröpfchen frei wurden, welche sich meistens an die innere Wandung eines jeden Körnchens anlegten.

1) J. J. Pohl, Dingl. Journ. CXG p. 486.

2) Rapports du Jury international, Paris 1868 XI p. 71; Dingl. Journ. CXG p. 152; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1662; Chem. Centralbl. 1868 p. 1055.

Die von Champion und Pellet ausgeführte Analyse der deutschen Presshefe ergab nach dem Trocknen, wobei sie 75 Proc. Wasser verlor, 7,7 Stickstoff und 3,457 ölartiges, verseifbares Fett; die Cellulose und die übrigen näheren Bestandtheile wurden nicht bestimmt. Die trockne Hefe gab, als sie unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln verbrannt ward, 8,1 Proc. Asche. Diese bestand aus:

Phosphorsäure	46,9
Kieselsäure	1,8
Kali	22,3
Natron	15,9
Magnesia	5,0
Kalk	1,3
Wasser (mit den Phosphaten verbunden) . . .	4,4
Chlor und Schwefelsäure	Spuren
Eisenoxyd und nicht näher bestimmte Substanzen	2,4
	<hr/>
	100,0

Dieses Gesamtergebniss stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen des Verf. über die chemische Zusammenstellung der Bierhefe überein, wonach dieselbe eine ähnliche Zusammensetzung wie die Grundgebilde der Pflanzen besitzt. Die deutsche Hefe ist reicher an Fett und an Mineralstoffen; die aus dieser Vergleichung sich ergebenden Unterschiede deuten darauf hin, dass diese Hefe sich unter günstigeren Bedingungen entwickelt und sich besser ernährt hat, als es bei den verschiedenen anderen Methoden zur Hervorrufung der Gährung der Fall ist.

Oser¹⁾ fand eine organische Base von der Formel $C_{26}H_{20}N_4$ als Produkt der Alkoholgährung und glaubt, dass dieselbe sich aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Hefe bei der Gährung entwickelt habe²⁾.

B. Weinbereitung.

Graeger³⁾ macht Mittheilungen über die Parasiten der Weine. Wie L. Pasteur⁴⁾ nachgewiesen hat, enthalten alle auf die gewöhnliche Weise durch Gährung dargestellten Traubenweine parasitische Organismen, deren Natur noch nicht genügend erkannt und wissenschaftlich festgestellt ist. Diese Organismen im lebenden

1) Oser, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 192; Polyt. Notizbl. 1868 p. 183.

2) Vergl. die Notizen Alex. Müller's (Jahresbericht 1856 p. 258) über die Bildung des Amylamins und des Leucins aus der Hefe.

3) Graeger, Nenes Jahrbuch der Pharm. 1868 Mai p. 320; Polyt. Notizbl. 1868 p. 310; Polyt. Centralbl. 1869 p. 78.

4) Jahresbericht 1864 p. 445.

Zustände bewirken die mancherlei Veränderungen, das Verderben, dem die Weine bald mehr, bald weniger, je nach den verschiedenen Jahrgängen, unterworfen sind; bei 50 bis 65° C. sterben sie ab, und hiermit haben sie die Eigenschaft, verderblich auf die Weine einzuwirken, verloren. Bekanntlich hat auf dieses Verfahren Pasteur eine Methode gegründet, die Weine haltbar zu machen, indem er dieselben einige Minuten einer Temperatur von circa 60° C. aussetzt. Inzwischen beschränkt sich die Thätigkeit dieser Pflanzengebilde nicht auf die Verwandlung oder Umbildung der Bestandtheile des *fertigen* Weines, sie bedingen auch, wie Graeger gefunden hat, mit der grössten Energie die Verwandlung des Rohrzuckers im Traubenzucker, wenn ersterer in nicht erwärmtem Weine aufgelöst wird. In nicht erwärmtem oder nicht über 40° C. erwärmtem Weine, in welchem 10 Proc. Rohrzucker aufgelöst worden war, fanden sich nach 36 Stunden kaum noch Spuren von Rohrzucker, er war also fast vollständig in Traubenzucker übergeführt worden. Da auch die Säuren die Eigenschaft haben, den Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln und alle Weine einen gewissen Säuregehalt — bis zu 1 Proc. — besitzen, so könnte man glauben, dass diese Umwandlung durch die Säure des Weins bewirkt werde. Dass diess jedoch nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass bis auf 65° C. erhitzter Wein, der noch seinen ganzen Säuregehalt hat, nicht mehr die Eigenschaft besitzt, in *kurzer Zeit* Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln; bei einem Weine mit 10 Proc. Rohrzucker, dessen Organismen durch Erwärmen abgestorben waren, war selbst nach Verlauf von 12 Wochen noch nicht aller Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt worden. So vollbringen diese kleinen, dem unbewaffneten Auge nicht einmal sichtbaren Wesen mit der grössten Leichtigkeit, was dem Chemiker nur auf eine umständliche Weise, und selbst da noch nur unvollkommen gelingt.

E. Ludwig¹⁾ (in Wien) fand in mehreren Weinsorten die Gegenwart des Trimethylamins.

Karl Kolb²⁾ (in Rom) theilt seine Ansichten über Weinverbesserung mit. Schon vor Jahren war der Verf. auf den Gedanken gekommen, man könne vielleicht durch Oxydation, d. h. durch Zuführen von Sauerstoff, dem jungen Wein den Beigeschmack und die Eigenschaften von altem abgelagerten Wein geben. Er liess ein aufrechtstehendes Fass mit einem sehr fein durchlöchernten blechnen, einen halben Zoll über dem Holzboden angebrachten

1) E. Ludwig, Wien. Akad. Berichte LVI p. 132; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 46; Chemic. News 1868 No. 433 p. 137.

2) Karl Kolb, Gewerbebl. aus Württemberg 1868 p. 85; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1135.

zweiten Boden versehen und brachte den zwischen den beiden Böden entstandenen Raum mittelst einer Blechröhre mit einem starken Blasbalg in Verbindung. Sobald der junge Wein in das Fass gegossen war, wurde der Blasbalg in Bewegung gesetzt, und der Wein fing an sich zu blähen, zu rauschen, starken Schaum zu werfen und sehr stark weinig zu riechen. Die Operation durfte nicht länger als 5 Minuten dauern, um den Wein nicht zu sehr zu entkräften; der Erfolg war aber stets, dass derselbe, wenn er einige Wochen ruhig gelegen hatte, seine vorige Kraft wieder erhielt und vollkommen als alter abgelagerter Wein passiren konnte. In einem Lande, wie der Kirchenstaat, wo man nur einjährigen Wein trinkt, war die Sache aber von keiner Bedeutung, und der Verf. setzte die Versuche mit obigem Verfahren nicht weiter fort. Als ihm die Berichte über die Methode von Pasteur bekannt wurden, nahm er die Angelegenheit wieder auf, und er beschloss, einen Versuch mit den vereinigten beiden Methoden zu machen, um wo möglich gleich einen dem Verderben nicht ausgesetzten feinen Wein zu erhalten. Er suchte also sein altes, oben beschriebenes Fass wieder hervor und behandelte ein Ohm ganz gewöhnlichen römischen Weines (welcher sich selten über ein Jahr lang halten lässt) auf die obige Art. Nachdem derselbe die Luftprobe auf ungenügende Art bestanden, d. h. einen faden und matten Geschmack angenommen hatte, erwärmte der Verf. ihn in einem gewöhnlichen kupfernen Waschkessel bis zu 63°C. , wobei sich ein dicker schmutziger Schaum bildete, und hatte nach 3 Wochen die Genugthuung, einen guten, feinen, ganz klaren und ziemlich fein schmeckenden Wein zu finden, welchen niemand mehr als den alten Landwein erkennen konnte. Vorigen Herbst hat der Verf. die Probe wiederholt und gerade das nämliche Resultat erhalten, so dass vielleicht dieser Gedanke, wenn das Verfahren auf kunstgerechte praktische Art geregelt wird, in einem Lande, wo man sich die Mühe giebt, den Landwein zu verbessern, auf irgend eine Art von Nutzen sein kann.

Seit einiger Zeit wird das Glycerin vielfach „zur Weinverbesserung“ verwendet. Man nennt diese Art des Weinverbesserungsverfahrens (analog dem Chaptalisiren, Gallisiren und Petiotisiren) das Scheelisiren (nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins). Das Glycerin ist ein natürlicher Bestandtheil des Weins, wie die Untersuchungen von Pasteur¹⁾, Nessler²⁾ und J. J. Pohl³⁾

1) Jahresbericht 1859 p. 389 u. 413.

2) J. Nessler, Der Wein, seine Bestandtheile und Behandlung. Chemnitz 1865 p. 21.

3) J. J. Pohl, Chemisch-techn. Untersuchungen österreich. Weine. Wien 1864 p. 84, 113, 120 u. 123.

dargethan haben. Bekanntlich unterscheidet sich das Glycerin¹⁾ von dem Zucker vorzüglich dadurch, „dass es unfähig ist, in Gährung überzugehen, oder überhaupt sich an einem Gährungsprocess activ oder passiv zu betheiligen“. „Diese schätzbaren Eigenschaften sind erst in der neueren Zeit erkannt und gewürdigt worden und haben dem Glycerin, wie zu vielen anderen Anwendungen, auch eine feste und berechnete Stelle in der rationellen Weinverbesserung gesichert. Es kann nicht die Absicht sein, den Werth und die wichtige Rolle, welche der Traubenzucker in dem natürlichen Wein hat, verkennen oder diesen noch im Stadium der Gährung unentbehrlichen Stoff durch das Glycerin verdrängen zu wollen. Sobald aber der Wein das Stadium der Gährung beendigt hat, beginnt der Werth des Glycerins, denn nur mit seiner Hülfe ist es alsdann noch möglich, eine den Wohlgeschmack störende unzureichende Süsse auf jeden beliebigen Grad zu steigern, ohne dass man etwa zu fürchten hätte, der Wein könne durch solchen nachträglichen Zusatz beeinträchtigt, oder in seiner Haltbarkeit benachtheiligt werden. Nichts von alledem. Selbst die stärksten Zusätze des Glycerinsyrups sind nicht im Stande, den Wein in irgend welche Gefahr zu bringen und es ist damit das unschätzbare Mittel gefunden, auch *fertige*, selbst flaschenreife Weine noch der Veredlung entgegenzuführen, welche bisher noch so zu sagen ganz ausser dem Bereich der rationellen Weintechnik standen. Da wir öfter der irrigen Auffassung begegnen, als sei das Glycerin für jüngere, noch nicht flaschenreife Weine überhaupt nicht anwendbar, so glauben wir hinzufügen zu sollen, dass Nichts im Wege steht, *jedem Wein*, sobald er hell geworden ist, und welchen man nicht durch neuen Zuckerzusatz nochmals in Bewegung bringen will, Glycerin zuzusetzen, mit allen den Vortheilen, die oben bereits ausgeführt sind. Stets wird die Süsse und Zartheit, welche es dem Weine verleiht, dabei zur Geltung kommen. Das Verfahren selbst anlangend, so ist dasselbe so einfach, dass es kaum einer näheren Beschreibung bedarf. Grundbedingung ist: dass das zu verwendende Glycerin von *derjenigen Reinheit*, die zu einem Genussmittel unerlässlich ist. Es ist leider kaum ein Produkt den zufälligen und absichtlichen Verfälschungen so ausgesetzt, als das Glycerin, wesshalb wir uns zur Aufgabe machen, der Fabrikation des Glycerins für die Specialität der Weinveredlung die grösste Aufmerksamkeit zu schenken und durch doppelte Raffinirung die erforderlichen Eigenschaften sicher zu stellen. Das Glycerin ist daher in eminentem Sinne ein Vertrauensartikel, wesshalb wir, um dem Artikel die Bahn zu brechen, nur eine garantirt ächte Waare in den

1) Wir führen im Folgenden den Wortlaut eines Circulars einer geachteten chemischen Fabrik an die Weinproducenten an. D. Red.

Handel bringen werden. Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen liegen die Grenzen des Glycerinzusatzes zum Wein, je nach dessen Qualität, zwischen 1 und 3 Procent nach Raumtheilen berechnet, oder 1 — 3 Litres Glycerin auf 100 Litres Wein. Man misst daher, nach Berechnung des in Arbeit zu nehmenden Weinmaasses, etwa das Maximum des Glycerins für sich ab, setzt demselben etwa das gleiche Maass Wein in einem Zuber etc. zu, bis der erwünschte Grad des Wohlgeschmacks erreicht ist, wobei man indessen die Vorsicht gebrauchen mag, eher zu wenig als zu viel zuzusetzen. Der etwa unverbrauchte Rest, aus gleichen Maasstheilen Wein und Glycerin bestehend, wird zu späterer Verwendung nach den Regeln aufbewahrt, denen jeder Wein auch unterliegt. Das mit dem Glycerin gemischte Fass Wein ist, sofern er sonst hell und frei von Trub war, nach wenigen Tagen zum Abfüllen geeignet. Wir wiederholen: durch Glycerinzusatz wird der Wein zu keinerlei Veränderungen disponirt, denen er nicht auch für sich anheimgefallen wäre, nach seiner jeweils bestehenden inneren Natur.¹⁾

Pasteur²⁾ beschreibt Rossignol's Apparat zum Erwärmen des Weines zum Zwecke der Conservation. Derselbe besteht (Fig. 35 u. 36) aus einem Fasse *T*, dessen einen Boden man weggenommen und durch einen kupfernen Kessel *C* ersetzt hat. Der untere Theil dieses Kessels hat die Form eines abgestumpften Kegels; auf den Rand desselben ist der obere trompetenförmige Theil aufgesetzt, welcher sich zu einer oben offenen Röhre *c* verlängert und an der Aussenseite verzinnt ist. Der zu erhitzende Wein wird in das Fass gebracht; der Kessel ist mit Wasser gefüllt und wird durch eine Feuerung, über welcher er steht, erhitzt. Das Wasser überträgt die aufgenommene Wärme auf den Wein; es wird niemals zum Kochen erhitzt und erlangt kaum eine höhere Temperatur als der Wein. Der Kessel braucht nicht entleert und wieder gefüllt zu werden, sondern man benutzt immer dasselbe Wasser. Am besten ist es, so viel Wasser in den Kessel zu bringen, dass dasselbe, wenn es das Maximum der Temperatur erlangt hat, die Röhre *c* zur Hälfte oder zu drei Viertheilen füllt. Nachdem der Wein die erforderliche Temperatur, welche durch ein Thermometer *t* angegeben wird, erlangt hat, wird er durch einen unten an dem Fasse angebrachten Hahn *r* abgezogen und in die zu seiner Aufbewahrung bestimmten Fässer gefüllt, zu welchem Zweck man ein Kautschukrohr *f* mit dem

1) Zur Weinveredelung geeignetes Glycerin liefern u. a. C. L. Weber in Frankfurt a/M. und Weidenbusch u. Comp. in Biebrich a/Rh.

2) *Génie industriel* 1868 Oct. p. 201; *Dingl. Journ.* CXCI p. 75; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 116.

Hahne verbindet. Sobald das Fass leer ist, füllt man es wieder mit einer anderen Portion Wein, um die in der Feuerung und dem Wasser angesammelte Wärme zu benutzen. Wenn das Erhitzen zeitweilig unterbrochen werden muss, thut man gut, das Fass mit Wein zu füllen. Dauert die Unterbrechung aber sehr lange, z. B. ein Jahr, so füllt man das Fass am besten mit Wasser und erhitzt dieses, damit es nicht faulig wird.

Fig. 35.

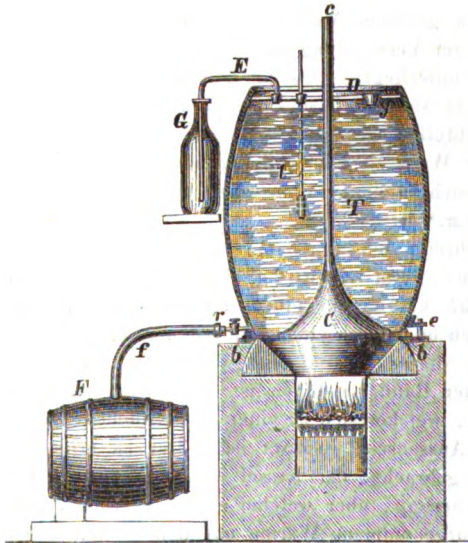


Fig. 36.

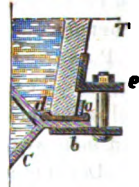


Fig. 36 zeigt, auf welche Art Rossignol den unteren Theil des Fasses dicht schliessend mit dem Kessel verbunden hat. An den Kessel ist ein verzinnter flacher kupferner Ring *a* angelöthet; dieser Ring befindet sich zwischen zwei anderen Ringen, einem ziemlich dicken eisernen Ring *b* und einem 1 bis 2 Centimeter dicken Kautschukring *d*. An dem unteren Theile des Fasses befindet sich ferner ein eiserner Reifen *e*, welcher etwas in das Holz der Dauben eingefalzt ist; an diesen Reifen sind Winkeleisen angenietet, und diese sind durch Schraubenbolzen mit dem Ringe *b* verbunden. Indem man die Schrauben fest anzieht, wird der Kautschukring zusammengedrückt und dadurch ein dichter Verschluss erzielt. Statt den Reifen, an welchem die Winkeleisen sitzen, in das Holz einzulassen, würde es weit besser sein, denselben oberhalb des erweiterten mittleren Theiles des Fasses anzubringen. Man könnte dem Fasse auch eine konische

Form geben, so dass es sich nach oben verengte; das Anziehen der Schrauben würde dann nur darauf hinwirken, die Dauben fester zu vereinigen, und zugleich würde der obere Theil des Kessels, welcher für den Wein die Heizfläche bildet, vergrössert werden. Es würde auch gut sein, den Ring *b*, welcher den ganzen Apparat trägt, auf eine Reihe von Ziegeln zu legen, und den in der Feuerung befindlichen Theil des Kessels tiefer zu machen; das Kautschuk, welches übrigens auch bei der jetzigen Einrichtung sehr lange in gutem Zustande bleibt, würde dann weniger heiss werden.

Da der Wein sich beim Erhitzen ausdehnt, so macht Rossignol das Fass nicht ganz voll; die Folge davon ist, dass der Wein in demselben mit einer gewissen Menge Luft in Berührung gebracht wird. Pasteur hat nun in seinen „*Études sur le vin*“ gezeigt, dass man dies vermeiden muss, wenn Einem daran liegt, dass der Wein nicht durch eine rasche Oxydation, welche ein künstliches Altern desselben bewirkt, in seiner Farbe oder seinem Geschmack verändert werde. Im Allgemeinen ist es am besten, dieses künstliche Altern zu vermeiden, um so mehr, als mit demselben gewöhnlich ein Kochgeschmack (*goût de cuit*) sich einstellt, was niemals eintritt, wenn der Wein sehr kurze Zeit unter Ausschluss der Luft erhitzt wird. Die so ausgeführte Erhitzung macht den Wein unveränderlich, ohne seine Farbe zu modificiren, welche blos oft mehr Glanz bekommt, und ohne seinen Geschmack wesentlich zu verändern (der Geschmack wird nur durch das Entweichen von Kohlensäure beim Erhitzen ein wenig weicher [*plus fondu*]). Die vollständige Füllung des Fasses mit Wein könnte auf die Weise ermöglicht werden, dass man in dem obern Boden *D* ein Rohr *E* von Glas oder Weissblech anbrächte, welches beim Erhitzen des Weines den Volumzuwachs desselben in die Flasche *G* leiten würde. Das Abzapfen des erhitzten Weines in die Lagerfässer geht zu schnell von statten, als dass die Luft dabei einen erheblichen Einfluss auf den Wein ausüben könnte. Aber nach dem Einfüllen in die Fässer kann derselbe noch den Einfluss einer raschen Oxydation erleiden. Der Wein zieht sich nämlich in den Fässern beim Erkalten zusammen, und der dadurch frei gewordene Raum füllt sich mit Luft, welche durch die Dauben und deren Fugen eindringt; der Sauerstoff dieser Luft löst sich in dem Weine auf und oxydirt ihn. Rossignol füllt nun die Fässer nach dem Erkalten mit Wein, welcher erhitzt worden ist; dadurch wird wenigstens eine andauernde Berührung des Weines mit der eingedrungenen Luft verhütet. Man kann aber auch die nur kurze Zeit dauernde Einwirkung von Luft leicht vermeiden, indem man jedes Fass, sobald es mit dem heissen Weine gefüllt ist, mit einem Gefäss in Verbindung setzt, welches heissen Wein oder kalten Wein, der vorher erhitzt worden ist, enthält, so dass in dem

Maasse, als der Wein in dem Fasse sich zusammenzieht, Wein aus diesem Gefäss in das Fass übergeht, und dieses also immer mit Wein gefüllt bleibt. Die Verbindung kann durch ein Kautschukrohr mit Hilfe eines metallenen Röhrchens bewirkt werden, welches man in ein neben dem Spundloch angebrachtes Zwickloch steckt. Nach dem Erkalten des Fasses wird dieses Loch in gewöhnlicher Manier durch ein hölzernes Zäpfchen verschlossen. Fässer, welche auf diese Weise gefüllt sind, wird man zur See und zu Lande überall hinschaffen können, ohne dass der in ihnen enthaltene Wein im mindesten einer Krankheit unterliegt. Auch abgesehen von der Versendung in warme Gegenden wird diese Behandlung des Weines grosse Vortheile gewähren. Man wird denselben beliebig lange in den Fässern lassen können, ohne ihn abzuziehen. Man wird ihn ebenso gut und oft sogar vortheilhafter in Räumen über der Erde, als in Kellern, aufbewahren können; die Benutzung von Kellern zur Aufbewahrung des Weines ist hauptsächlich aus der Nothwendigkeit entsprungen, durch eine niedrige Temperatur dem Krankwerden desselben entgegen zu wirken; wenn der Wein also durch das Erhitzen unbeschränkt haltbar gemacht ist, wird man die Keller entbehren können. Ebenso wird das häufige Abziehen und Schönen des Weines überflüssig werden.

In dem Apparate wurden bereits über 500 Fässer rothen oder weissen Weins erhitzt, besonders solchen aus Orléanais, Charente, Gironde (Saint-Emilion). Die Conservation ist vollständig, und die Weine klären sich sehr leicht. Selbst die geringsten Weine, welche sonst schnell trübe werden und umschlagen, bleiben nach Rossignol's Versicherung bis zum letzten Liter klar, selbst wenn 2 bis 6 Wochen verstreichen, bis ein Fass geleert wird. Der Rossignol'sche Apparat hat 140 Frs. gekostet, und man kann mit demselben per Stunde 6 Hektoliter Wein erhitzen, mit einem Kostenaufwande von 10 bis 12 Centimes pro Hektoliter. Der Apparat könnte ohne Schwierigkeit auch nach einem viel grösseren Maassstabe hergestellt werden. Man könnte ihn auch zum Erhitzen des Essigs anwenden, um die Essigaale zu zerstören, welche oft den Weinessig verderben.

Ueber die Bestimmung des Zuckers im Wein hat C. Stahlschmidt¹⁾ Versuche angestellt. Im Jahre 1859 hat bekanntlich J. G. Gentele²⁾ eine Methode zur Zuckerbestimmung angegeben, nach welcher der Zucker durch eine Lösung von Ferridcyankalium in Kalilauge oxydirt wird. Die Eigenschaft einer solchen

1) C. Stahlschmidt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1866 p. 141; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 330; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 493.

2) Jahresbericht 1859 p. 353 u. 356.

kalischen Lösung, sich durch Traubenzucker leicht braun zu färben, dann aber auch die Entstehung einer gelben Lösung von Ferrocyan-
kalium, welche schwer von der grüngelben Lösung des Ferridcyan-
kaliums zu unterscheiden ist und endlich die Nichtanwendbarkeit der
Gentele'schen Flüssigkeit zur Bestimmung des Zuckergehaltes im
Wein veranlassten nun den Verf., das Verfahren in folgender Weise
abzuändern. Anstatt einer Lösung von Ferridcyan-
kalium in Kalilauge benutzt derselbe eine solche von Ferridcyan-
kalium in Barytwasser. Zur Darstellung löst man eine gewogene Menge des käuflichen Salzes
in Wasser auf, setzt Traubenzucker im Ueberschuss zu, erhitzt zum
Sieden und lässt aus einer Burette so lange Barytwasser zufließen,
bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Auf diese Weise
hat man das Verhältniss des Barytwassers zum Ferridcyan-
kalium bestimmt, und man hat nur nöthig, die Gewichtsmenge des letzteren für
ein bestimmtes Volumen des ersteren zu berechnen, um sich die
Lösung für die Zuckerbestimmung darzustellen. Zweckmässig ist es
einen kleinen Ueberschuss von Barytwasser zuzusetzen und die Lösung
zu filtriren. Indem man dann eine gewogene Menge von reinem
Traubenzucker, am besten 1 Grm., in 100 Kubikcentim. Wasser löst
und 10 Kubikcentim. davon nach Zusatz von etwas Wasser zum
Kochen erhitzt und so lange die Ferridcyan-
kaliumlösung zusetzt, bis einige Tropfen derselben die Zuckerlösung bleibend grüngelb färben,
erhält man die Anzahl Kubikcentim. der Ferridcyan-
kaliumlösung für 0,1 Grm. Zucker und somit die Zuckermenge, welche von 1 Kubik-
centimeter der Lösung angezeigt wird. Will man mit dieser titrirten
Lösung den Zuckergehalt irgend einer Flüssigkeit bestimmen, so er-
hitzt man ein bestimmtes Volumen der letzteren zum Kochen und setzt
so lange die Ferridcyan-
kaliumlösung zu, bis die Farbe nicht mehr
verschwindet. Bei ganz verdünnten Zuckerlösungen ist es gut, einige
Tropfen Barytwasser nach und nach zuzusetzen, da diese die Reaktion
beschleunigen, zuviel desselben schadet jedoch in sofern, als dadurch
leicht etwas Zucker zersetzt, mithin weniger Ferridcyan-
kaliumlösung verbraucht und also der Zuckergehalt dem entsprechend niedriger
gefunden wird. Selbstverständlich kann ein Ueberschuss von Ferrid-
cyan-
kaliumlösung durch eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt
zurücktitrirt werden, wobei man das Ende der Reaktion gewöhnlich
durch die vollständige Entfärbung der Mischung erkennt. Man kann
auch nach dem vorzüglichen Verfahren von C. D. Braun¹⁾ der
Flüssigkeit einige Tropfen Pikrinsäurelösung zusetzen und dann mit
der bekannten Zuckerlösung zurück titriren; in diesem Falle wird die
kochende Flüssigkeit durch den zugesetzten Ueberschuss von Zucker

1) Jahresbericht 1866 p. 399.

röthlich bis blutroth gefärbt. Direkt kann man mit der Ferridcyankaliumlösung den Zucker im Wein nicht bestimmen, weil durch die freie Weinsäure sowie durch den Weinstein desselben ein Theil des Baryts abgestumpft, dann aber auch durch die Extractivstoffe etc. die Reaktion hinsichtlich der Farbenunterscheidung benachtheiligt wird. Im Uebrigen haben sämtliche Bestandtheile des Weins keinen Einfluss auf die Reaktion. Bei der Bestimmung des Zuckers im Wein verfährt man daher in folgender Weise: 20 Kubikcentim. Wein werden zum Kochen erhitzt und hierauf mit Barytwasser übersättigt, wobei sich der Wein gelblich färbt. Nach dem Zusatz desselben wird sofort Kohlensäure eingeleitet, wodurch die Flüssigkeit wieder farblos und der Barytüberschuss abgestumpft wird. Das Ganze wird jetzt so lange gekocht, bis die freie Kohlensäure ausgetrieben ist, und dann mit einer geringen Menge Beinschwarz versetzt. Nach zwei Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit abfiltrirt, die Kohle zweimal mit wenig Wasser ausgekocht, dann mit kochendem Wasser ausgewaschen, die Flüssigkeit hierauf eingedampft und die klare Lösung mit der Ferridcyankaliumlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Nach Zusatz von 8—12 Tropfen Barytwasser wird mit der bekannten Zuckerlösung zurücktitrirt, wobei ein Tropfen Pikrinsäurelösung als Indicator dienen kann. Versuche, die Verf. wiederholt mit mehreren Weinen anstellte, ergaben übereinstimmende Resultate; ebenso wurde der bekannte Zuckergehalt einer Flüssigkeit, welcher Weinsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Alkohol und Glycerin zugesetzt wurden, ganz richtig und genau bestimmt. — Eine halbe Stunde Zeit ist zu einer Zuckerbestimmung im Wein ausreichend.

In seinen *Études sur le vin* beschreibt L. Pasteur¹⁾ seine Methode der Bestimmung der im Traubenmoste enthaltenen Säuremenge. Er verwendet hierzu mit Hülfe von Normalschwefelsäure oder Normaloxalsäure titrirtes Kalkwasser. Im Winter ist eine solche Kalklösung etwas reicher an gelöster Basis als im Sommer. Zur Sättigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäure, welche mit 0,075 Grm. Essigsäure, 0,09375 Grm. Weinsäure und 0,235 Grm. zweifach-weinsaurem Kali äquivalent sind, bedarf man ungefähr 27 Kubikcentim. Kalkwasser. Zunächst hebt man mittelst einer Pipette 10 Kubikcentim. des auf seinen Gesamtsäuregehalt zu prüfenden Mostes in ein mit Fuss versehenes Reagirglas, und zwar ohne Zusatz von Lakmus. Auch der am wenigsten gefärbte, von rothen oder weissen Trauben herrührende Most enthält immer Substanzen, welche in Folge der Einwirkung selbst des gering-

1) L. Pasteur, *Études sur le vin*, Paris 1868 (daraus in Dingl. Journ. CXG p. 139; Bullet. de la société d'encouragement 1868, Août p. 509; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 176).

sten Ueberschusses von zugesetztem Alkali sich färben. Dann lässt man das Kalkwasser aus einer in Zehntel-Kubikcentimeter getheilten Burette zufließen, welche man in der linken Hand hält, während man mit der rechten Hand die zu prüfende Flüssigkeit umschüttelt, bis zum Eintreten einer Veränderung in dem Tone der Farbe, oder bis zum Erscheinen einer grünlichgelben Färbung, wenn die Flüssigkeit ursprünglich ungefärbt war. Es ist nothwendig, mit dem Zusatze rasch bis zur neuen Färbung vorzugehen; von der an Reagens verbrauchten Menge zieht man einen bis zwei Tropfen ab. In dem Augenblicke, wo die Farbenveränderung eintritt, entsteht weder ein flockiger, noch ein krystallinischer Niederschlag. Man wartet deshalb einige Minuten oder besser noch eine halbe bis eine ganze Stunde; binnen dieser Zeit wird die Flüssigkeit trübe und es setzen sich körnige Krystalle von neutralem weinsaurem oder, jedoch seltener, von weinsaurem und äpfelsaurem Kalke ab, einem Doppelsalz, welches aus 1 Aequiv. weinsaurem Kalk, 1 Aequiv. äpfelsaurem Kalk und 16 Aequiv. Wasser besteht. Die beiderlei Salze lassen sich mittelst des Mikroskops sehr scharf unterscheiden. Uebrigens würde diese acidimetrische Probe nicht weniger genaue Resultate geben, wenn sich auch die Flüssigkeit während des Zutropfens des Kalkwassers in Folge einer Ausscheidung kleiner Krystalle von weinsaurem Kalke trübte. Diesen Niederschlag braucht man gar nicht zu berücksichtigen, denn zuweilen wird dadurch die Färbung der Flüssigkeit nur noch bemerklicher; dieser Fall ist aber selten, wenn die Probe sich nicht in die Länge zieht. Das rothe Lakmuspapier ist als Reagens zur Beobachtung der Endreaktion unzuverlässig, denn es kommt beständig vor, dass dieses Papier, welches man stets möglichst empfindlich wählen muss, weit früher blau zu werden und somit alkalische Reaktion anzuzeigen beginnt, als ein wirklicher Ueberschuss an Kalkwasser durch die Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Dies rührt daher, dass die Lösungen von äpfelsaurem und weinsaurem Kalke, gleich dem essigsauren Kalke, alkalisch reagiren.

Es wurde im Vorstehenden vorausgesetzt, dass der zu prüfende Most durch Filtriren geklärt worden war. Muss man ihn in rohem und trübem Zustande untersuchen, so wird die Erkennung der Endreaktion schwierig. In diesem Falle muss man eine zur Sättigung nicht hinreichende Menge Kalkwasser zusetzen, indem man beispielsweise so weit geht, bis die Flüssigkeit empfindliches rothes Lakmuspapier bläuet; dann filtrirt man, nimmt 10 Kubikcentim. von der klaren Flüssigkeit und setzt tropfenweise Kalkwasser zu derselben, bis eine Farbenveränderung eintritt. Es lässt sich dann leicht berechnen, wie viel Kalkwasser zur Sättigung des Gesamtvolums der Flüssigkeit erforderlich gewesen wäre.

Folgendes Beispiel möge das Verfahren verdeutlichen: 10 Kubikcentimeter Zehntel-Normalschwefelsäure erfordern 27,5 Kubikcentim. Kalkwasser; demnach entsprechen 25,5 Kubikcentim. dieses Kalkwassers 0,09375 Weinsäure ($C_6H_4O_{10}, 2HO$). Probiren wir nun mit diesem Kalkwasser einen trüben Most; nach Zusatz von 22,8 Kubikcentim. Kalkwasser glauben wir uns zu der Muthmaassung eines alkalischen Zustandes der Probe berechtigt. Nach dem Zusatze von 24,8 Kubikcentim. tritt die Alkalinität sehr deutlich hervor. Man filtrirt und nimmt 10 Kubikcentim. des Filtrates; diese erfordern den Zusatz von 8 Tropfen Kalkwasser, um eine Farbenveränderung wahrnehmen zu lassen. Nach dem Volumen der Tropfen würde das Gesamtvolum der Flüssigkeit den Zusatz von 1,2 Kubikcentim. Kalkwasser erfordern haben. Demnach erforderten 10 Kubikcentim. dieses Mostes 25,5 Kubikcentim. Kalkwasser zu ihrer Sättigung; folglich enthielt 1 Liter des Mostes das Aequivalent von $0,9375 \times 100 \times 25,5 : 27,5 = 8,69$ Grm. Weinsäure, vorausgesetzt, dass die vorhandene Säure gänzlich in Weinsäure besteht. Arbeitet man mit filtrirtem Moste und geht mit dem Zusatze des Reagens in einem Zuge bis zum Eintritte einer Farbenveränderung vor, so liest man das zur Sättigung von 10 Kubikcentim. der zu prüfenden Flüssigkeit erforderliche Volum Kalkwasser unmittelbar von der Bürette ab. Multiplicirt man dieses Volum mit dem Bruche $9,375 : 27,5$, so erhält man den Weinsäuregehalt eines Liters vom untersuchten Moste. Die Zahl 27,5 ändert sich übrigens mit dem Titre des Kalkwassers; sie repräsentirt die zur Sättigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) erforderliche Anzahl von Kubikcentimeter Kalkwasser.

Die amtlichen Berichte über die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 bringen eingehende Schilderungen über den Wein (namentlich in statistischer Hinsicht), so der französische Bericht ¹⁾ (von Teissonière), der österreichische ²⁾ (von Robert Schlumberger), der preussische ³⁾ (von D. Leiden) und der italienische ⁴⁾.

Hierbei sei auch erwähnt die ausführliche Beschreibung der Weinindustrie des Königreichs Italien von Bertone di Sambuy ⁵⁾.

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 XI p. 337.

2) Bericht über die Weltausstellung zu Paris im Jahre 1867. Wien 1868 Lieferung VII p. 101.

3) Berichte über die Allgemeine Ausstellung in Paris im Jahre 1867. Berlin 1868 p. 503.

4) L'Italie Économique en 1867. Florence 1867 p. 123.

5) Relazioni dei Commissarii speciali. Torino 1865. Volume terzo p. 7—27.

C. *Bierbereitung.*

C. Prandtl¹⁾ stellte Untersuchungen an über den Vergährungsgrad von Münchener Sommerbieren des Jahres 1867 (mit eingeschalteter kritischer Beleuchtung der indirekten Methoden zur Bestimmung des Alkoholgehaltes des Bieres). Indem wir auf die wichtige Abhandlung verweisen, die einen Auszug nicht zulässt, begnügen wir uns damit, die tabellarische Zusammenstellung der betreffenden Analysen zu geben. (Siehe Seite 534—535.)

J. C. Lermer²⁾ stellte Mälzversuche mit Gerste an, um zu erfahren, welchen Einfluss die Keimdauer sowie die verschiedenartige Führung des Malzprocesses auf die Gesamtausbeute an Extrakt, speciell auf das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin in der Maische hat. Ausserdem wurde noch der Einfluss eines Zusatzes von 0,1 Proc. engl. Schwefelsäure und von 0,5 Proc. Chlorkalk ermittelt; Chlorkalk zum Weichwasser hindert nach Humboldt die Schimmelbildung. Zu jedem Versuche wurden 500 Grm. gut gereinigte ausgelesene Gerste, deren Wassergehalt bei 110° bestimmt wurde, genommen, diese geweicht und auf über Wasser gestellten Sieben keimen gelassen, dann gedarrt und das Gewicht des Darrmalzes und sein Gehalt an Trockensubstanz bestimmt. Von diesem wurden nach Reischauer 20 Grm. 6 St. lang mit 100 Kubikcentim. Wasser bei 70° digerirt, die Flüssigkeit auf 250 Kubikcentim. verdünnt und in einem Theile der Würze die Trockensubstanz (110°) ermittelt; in einer anderen Probe wurde nach dem Verdünnen auf 4 Vol. der Zucker mit Fehling'scher Flüssigkeit bestimmt. Eine dritte Probe endlich wurde, zur Ueberführung des Dextrins in Zucker, im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure auf 110° erhitzt, auf das 8fache verdünnt und wieder der Zuckergehalt festgestellt; von dieser zweiten Zuckermenge wurde die zuerst gefundene abgezogen, der Rest mit 0,9 multiplicirt und als Dextrin in Rechnung gebracht. Die gefundenen Resultate sind in folgender Tabelle (Seite 536) enthalten.

Von der bekannten und leicht begreiflichen Abnahme der Malzausbeute mit der wachsenden Keimdauer geben diese Zahlen ein genaues Bild; durch den Schwefelsäurezusatz zum Weichwasser war sie in sehr beträchtlichem Grade gesteigert, erstreckte sich hier aber vorzüglich auf das Dextrin. Der Chlorkalkzusatz hatte diese Verminderung nicht zur Folge. — Die Zahlen für die Extraktausbeute zeigen

1) C. Prandtl, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 396.

2) J. C. Lermer, Dingl. Journ. CLXXVIII p. 324; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1259; Chem. Centralbl. 1868 p. 1029.

Name der Brauerei.	Datum.	Gewicht des verwendeten Bieres.	Bier.		Rückstand.		Destil- lat Spec. Ge- wicht.	Alkohol- des	
			Spec. Gewicht = s	Sacch.-Anz.	Spec. Gewicht = s	Sacch.-Anz.		durch Destillation bestimmt	nach Balling ¹⁾ .
Hofbräuhaus . . .	13. VI	76,264	1,0170	4,25	1,0235	5,87	0,9903	3,70	3,61
	14.	76,255	1,0172	4,30	1,0236	5,90	0,9905	3,60	3,56
Spatenbräu . . .	27.	76,161	1,0207	5,17	1,0265	6,61	0,9915	3,23	3,21
	4. VII.	76,370	1,0178	4,45	1,0240	6,00	0,9908	3,50	3,45
Löwenbräu . . .	1.	76,114	1,0181	4,52	1,0248	6,19	0,9907	3,48	3,72
	2.	75,490	1,0189	4,72	1,0254	6,34	0,9906	3,61	3,61
Singlspieler . . .	3.	76,491	1,0185	4,62	1,0249	6,22	0,9909	3,45	3,56
	9.	73,791	1,0191	4,77	1,0256	6,40	0,9911	3,48	3,63
Augustiner . . .	4.	76,337	1,0198	4,95	1,0261	6,51	0,9914	3,24	3,46
	10.	75,860	1,0202	5,05	1,0262	6,54	0,9910	3,42	3,32
G. Pschorr . . .	12.	75,350	1,0160	4,00	1,0225	5,62	0,9911	3,41	3,61
	16.	75,469	1,0153	3,80	1,0217	5,42	0,9910	3,43	3,60
Schleibinger . . .	17.	75,758	1,0180	4,47	1,0251	6,26	0,9899	3,86	3,99
	24.	75,552	1,0192	4,81	1,0262	6,53	0,9901	3,81	3,84
Hacker	29.	73,446	1,0177	4,42	1,0245	6,12	0,9906	3,71	3,73
	30.	74,482	1,0178	4,45	1,0245	6,13	0,9907	3,61	3,74
Zacherl	1. VIII	73,596	1,0190	4,76	1,0260	6,49	0,9904	3,80	3,73
	5.	70,413	1,0177	4,43	1,0249	6,22	0,9904	3,98	3,98
Leist	2.	72,400	1,0181	4,53	1,0242	6,05	0,9916	3,33	3,39
	5.	74,244	1,0183	4,58	1,0244	6,11	0,9914	3,34	3,39
Durchschnitt . . .								3,55	3,61
Franciscaner- Kloster	23. VIII.	75,029	1,0223	5,57	1,0236	7,13	0,9910	3,47	—

keine besondere Regelmässigkeit; sie unterliegen jedoch, auf 100 trockne Gerste bezogen, viel grösseren Schwankungen als auf 100 trocknes Malz bezogen; die Schwankungen sind also wesentlich durch die verschiedenen Ausbeuten an Malz bedingt, während das Malz selbst seinem Gesamtextraktgehalte nach eine viel grössere Constanz zeigt.

Mit der wachsenden Keimdauer nimmt der Zuckergehalt der Würze zu, der Dextringehalt dagegen ab. Auf 100 Theile Dextrin kommen an Zucker nach der oben angegebenen Keimdauer bei Brunnen-

1) C. J. N. Balling, Die Bierbrauerei, Prag 1854, 2. Aufl. Bd. I p. 179 (oder P. Bolley, Handbuch der Untersuchungsmethoden. Leipzig 1865 3. Aufl. p. 402 und Alex. Bauer, Lehrbuch der techn. chem. Untersuchungen. Wien 1863 p. 246).

Procent Bieres :			Im fertigen Bier :			Wasser-Proc.	Extraktgehalt der Stammwürze.	Vergäh- rungs- grad,		Unvergohrener Zucker (Urspr. Zucker = 100.)	Ursprünglicher Zucker in 100 Theilen Extrakt.
nach Mayer ¹⁾ .	nach Bolley ²⁾ .	nach Reischauer ³⁾ .	Zucker.	Dextrin.	Extrakt-Proc.			wirklicher.	scheinbarer.		
3,66	3,57	3,49	—	—	5,87	90,64	12,61	55	66	—	—
3,69	3,60	3,52	—	—	5,90	90,58	12,69	55	66	—	—
3,29	3,21	3,13	1,38	5,23	6,61	90,26	12,66	49	59	17,6	60,0
3,54	3,44	3,36	1,01	5,00	6,01	90,64	12,49	54	64	12,7	61,5
3,78	3,70	3,61	1,17	5,03	6,20	90,20	13,14	55	66	13,5	63,2
3,75	3,66	3,57	1,07	5,28	6,35	90,09	13,22	54	64	12,7	61,6
3,61	3,52	3,43	1,00	5,22	6,22	90,35	12,84	53	64	12,4	60,7
3,71	3,60	3,52	1,06	5,34	6,40	90,08	13,17	53	64	12,5	60,9
3,60	3,51	3,42	1,25	5,25	6,50	90,07	13,10	52	62	15,0	61,5
3,39	3,30	3,22	1,38	5,16	6,54	90,24	12,75	50	60	17,2	60,9
3,70	3,61	3,53	0,82	4,80	5,62	90,85	12,44	56	68	10,1	62,8
3,70	3,61	3,53	0,78	4,64	5,42	91,05	12,25	57	69	9,7	63,5
4,08	3,98	3,87	1,00	5,26	6,26	89,87	13,69	56	67	11,1	63,1
3,94	3,85	3,75	1,09	5,23	6,32	89,72	13,73	54	65	12,3	61,9
3,87	3,77	3,68	0,96	5,16	6,12	90,20	13,20	55	67	11,2	62,4
3,84	3,75	3,66	0,96	5,17	6,13	90,21	13,18	55	66	11,3	62,2
4,00	3,88	3,78	1,04	5,45	6,49	89,73	13,75	54	65	11,8	64,4
4,12	4,02	3,92	1,00	5,22	6,22	89,86	13,74	57	68	11,0	63,5
3,47	3,37	3,29	1,22	4,83	6,05	90,66	12,41	53	63	15,2	62,4
3,47	3,39	3,31	1,19	4,92	6,11	90,58	12,51	53	63	14,8	64,2
3,66	3,62	3,53	1,08	5,12	6,17	90,29	12,98	54	65	12,9	62,2
—	3,51	3,41	1,00	6,13	—	89,46	13,68	49	59	12,4	56,4

wasser 111,1, 120,1, 128,3 Zucker, bei verdünnter Schwefelsäure 128,2, 144,8, 146,5, bei Chlorkalk 111,1, 143,3, 157,1. Das Zuckerbildungsvermögen in der Würze wird durch die Vegetationsvorgänge nicht wesentlich beeinflusst, bei selbst sehr verschiedener Keimdauer erhält man aus demselben Gewichte Gerste ziemlich dieselbe Zuckermenge; der bei der Keimung stattfindende Verlust erstreckt sich also wesentlich auf das Dextrin. Der Verf. macht noch auf den eigenthümlichen Umstand aufmerksam, dass die Zellwände in der keimenden Gerste resorbirt werden, so dass der Zellinhalt

1) Aerztliches Intelligenzblatt 1864 No. 15.

2) P. Bolley, Handbuch der Untersuchungsmethoden. Leipzig 1865. 3. Aufl. p. 403.

3) Jahresbericht 1862 p. 489.

Quelldauer, St.		Brunnenwasser 42			Schwefelsäure 60			Chlorkalk 60		
Keimdauer, Tage		3	4	9	3 $\frac{1}{2}$	4 $\frac{1}{2}$	5	3	5	7
Wurzelkeim		1	2	2 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	2	2 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$	2 $\frac{1}{2}$
Blattkeim *		$\frac{2}{3}$	1	2	$\frac{3}{4}$	1	2	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	2
von 100 Gerste	Malz .	93,66	91,84	85,42	91,87	90,53	80,98	93,93	89,62	86,12
	Extrakt .	61,60	61,23	55,86	61,85	58,23	52,87	60,37	59,31	57,30
	Dextrin .	28,15	25,87	23,84	27,64	22,73	20,04	26,43	22,78	20,69
	Zucker .	31,28	31,01	30,59	31,48	32,92	29,36	29,37	32,67	32,49
in 100 Malz	Extrakt .	65,77	66,67	65,39	67,33	64,32	65,29	64,27	66,18	66,54
	Dextrin .	30,06	28,17	27,39	30,09	25,11	24,75	28,14	25,42	24,02
	Zucker .	33,40	33,84	35,81	34,27	36,37	36,26	31,27	36,43	37,73

* Kornlänge = 1.

blossgelegt und der Diastase zugänglich wird; hierin unterscheidet sich die Gerste und andere zymotechnisch verwandte Substanzen wesentlich von anderen mehreichen Samen, z. B. den Erbsen, die sich daher nicht in gleicher Weise für den Brauprocess eignen können. Auch für die Anwendung von Rohfrucht ist dieses Verhalten von Wichtigkeit; löst sich nämlich die Zellhaut nicht durch die Diastase in der Maischwärme, so stellt sich dem Aufschliessen ein wirksames Hinderniss in den Weg und man hätte in einem rationellen Verfahren diesem Umstande besonders Rechnung zu tragen. Diese Auflösung des Parenchyms bei der Keimung der Gerste steht offenbar in Zusammenhang mit dem gleichen von E. Mitscherlich¹⁾ in der faulenden Kartoffel nachgewiesenen Vorgange.

C. Zulkowsky²⁾ (in Wien) lieferte schätzbare Beiträge zur Bestimmung des Maischextraktes (für Malz und die einzelnen Getreidearten). Es hatte sich zunächst ergeben, dass die bisher üblichen Methoden wesentliche Mängel zeigen, die theils in der Ausführung ihren Grund haben, theils aber auch, wie man aus den durch Versuche erhaltenen Daten die Extraktmenge berechnete. In letztgenannter Beziehung beruhen die von Otto in seinem Werke „Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe“ (6. Auflage, 1. Band) angeführten Angaben zum Theil auf unrichtigen Voraussetzungen. Es erscheint daher dem Verf. von Wichtigkeit, die

1) E. Mitscherlich, Berlin. Akad. Berichte 1850 März p. 102; Ann. der Chemie u. Pharm. LXXV p. 305; Journ. f. prakt. Chemie L p. 144; Pharm. Centralbl. 1850 p. 385.

2) C. Zulkowsky, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 237; Polyt. Centralblatt 1868 p. 973; Chem. Centralbl. 1868 p. 942.

Abänderung jener Methoden bekannt zu machen, durch welche eine exaktere Bestimmung der Ausbeute an Maischextrakt ermöglicht wird.

A) *Prüfung des Malzes.* Wenn man zuverlässige Resultate erhalten will, so genügt es nicht, das Malz einfach zu schroten oder auf irgend eine andere Weise in ein gröberes Pulver zu verwandeln, sondern dasselbe muss vollständig in ein feines Mehl verwandelt werden. Dies gelingt ziemlich leicht, indem man das Malz zuerst in einem Mörser zerstösst und sodann in einer Porcellanreibschale, deren Reibfläche unglasirt ist, mit einem ebenfalls unglasirten Pistill so lange reibt, bis dasselbe vollständig in ein unfühlbare Pulver verwandelt ist. Um die Zeit des Reibens möglichst abzukürzen, ist es gut, nicht zu viel auf ein Mal in Arbeit zu nehmen. Für Darrmalz ist der gewünschte Grad der Feinheit bald erreicht; für Luft- oder Schmelzschmalz dauert das Reiben etwas länger. In keinem Falle darf man sich diese etwas mühsame Arbeit verdriessen lassen; sie wird durch die Erzielung genauerer Resultate reichlich belohnt. Ein kleiner Theil des Malzmehles wird zur Bestimmung des Wassergehaltes verwendet; dazu genügen einige Gramm desselben, welche in irgend einem Trockenapparate bei 100° C. bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes getrocknet werden. Die bisher gebräuchliche Methode der Maischextrakt-Bestimmung besteht darin, dass man 100 Grm. des Malzschrötes mit 400 Grm. Wasser in einem tarirten Kesselchen aus Messing oder Kupfer einweicht und nach dem Einweichen ungefähr eine halbe Stunde lang bei der Temperatur von 68 bis 75° C. einmaischt. Nach erfolgter Umsetzung der Stärke wird die Temperatur bis zum anfangenden Sieden gesteigert, und die Maische nach erfolgter Abkühlung so weit mit kaltem Wasser verdünnt, dass ihr Gewicht genau 533 Grm. beträgt. Die Trennung der Würze von den Trebern geschieht durch Abseihen auf einem Tenakel. Um den Maischextraktgehalt zu berechnen, muss das absolute Gewicht der Würze und ihr Saccharometergrad ermittelt werden. Den letzteren bestimmte man mittels eines Saccharometers; das erstere ergab sich näherungsweise durch eine einfache Subtraktion, indem man der Unbekannten, welche eigentlich durch den Versuch zu bestimmen war, einen Durchschnittswerth ertheilte. Man nahm die Menge des Maischextraktes zu 67 Proc. an; hatte man also 100 Grm. Malzschröt angewendet und die Wassermenge auf 433 Grm. gebracht, so muss die Würzmenge $433 + 67 = 500$ Grm. betragen. Beträgt die Saccharometeranzeige 8 Proc., so ist die Extraktmenge in 500 Grm. Würze oder 100 Grm. Malzschröt offenbar 5 S. Wollte man die Würzmenge genauer bestimmen, so mussten die Treber zuerst ausgesüsst und dann getrocknet werden. Die Maische wurde nicht auf 533 Grm. mit Wasser verdünnt, sondern nur das verdampfte Wasser bis zu ihrem ursprünglichen Gewichte,

nämlich 500 Grm., ergänzt. Das Gewicht der Würze ergab sich auf die Weise, dass man von dem absoluten Gewicht der Maische = 500 Grm. das absolute Gewichte der Treber = t abzog. Aus diesen Daten konnte die Extraktmenge leicht berechnet werden. Die erstgenannte Methode, nach welcher man nur einen Näherungswerth für die Extraktmenge erhält, ist in dieser Form wol nur aus dem Grunde zur Anwendung gekommen, weil die vollständige Trennung der Würze von den Trebern durch Filtration und Auswaschen äusserst langsam von statten geht, und daher eine genaue Bestimmung der Treber-, beziehungsweise der Würzmenge sehr umständlich ist. Dieses Verfahren lässt sich nun in folgender Weise abändern, wenn man die oben angeführten Schwierigkeiten gänzlich beseitigen und zugleich verlässlichere Resultate erzielen will: Von dem zu prüfenden Malzmehle wird eine geringere Menge in Arbeit genommen, und zwar 25 bis höchstens 40 Grm. Diese Quantität reicht vollkommen hin; ein Mehr ist der rascheren Ausführung nur hinderlich. Das Malzmehl wird in einen Glaskolben geschüttet und mit etwas kaltem Wasser eingeweicht. Nach ungefähr einer Stunde giesst man beiläufig die 8fache Menge des Malzgewichtes Wasser zu, welches eine Temperatur von 30 bis 40° C. besitzt, und erwärmt die Maische ganz allmählig bis zu der Maischtemperatur, d. h. 68 bis 75° C. Die Temperatur der Maische kann innerhalb dieser Grenzen sehr leicht eingehalten werden, ohne dass man deshalb zu besonderen Vorsichtsmaassregeln seine Zuflucht nehmen muss, wenn man den Kolben, anstatt auf ein Schutzblech, auf ein ziemlich grosses Wasserbad oder noch besser auf eine doppelte Lage kleiner Backsteine stellt, wie solche in den Laboratorien sehr häufig als Unterlage für Verbrennungsöfen dienen. Zwei Stück kommen nach unten; die zwei oberen werden kreuzweise darüber gelegt, damit sich die Fugen decken.

Sowol die Wassermasse als auch die Backsteine dienen als Regulatoren, damit die Temperatur der Maische, sobald sich der Gasdruck plötzlich ändern sollte, nicht so leicht die angegebene Grenze überschreite. Man kann nun mit aller Ruhe das Erwärmen vornehmen, bewegt von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit durch Umschwenken und controlirt die Temperatur mit Hilfe eines Thermometers, welches in der Flüssigkeit während der ganzen Maischdauer eingesenkt bleibt.

Der Maischprocess muss zwei Stunden hindurch unterhalten werden, und nach Verlauf dieser Zeit wird die Flüssigkeit rasch bis zum anfangenden Aufwallen erhitzt. Das gelöste Pflanzeneiweiss coagulirt und scheidet sich in grossen Flocken ab. Die kochend heisse Maische wird durch ein gefaltetes Papierfilter in einen tarirten Kolben filtrirt. Das Filter muss so gross gewählt werden, dass wo möglich die grösste Menge der Würze auf ein Mal aufgegossen werden kann,

wobei man die Vorsicht gebraucht, dass dieselbe nicht zu viel Treber mit auf das Filter reisse. Die Flüssigkeit fliesst in einem continuirlichen Strahle durch das Filter hindurch, und sobald dieselbe abgelaufen ist, wird der Rest auf das Filter geschüttet, und etwa zurückgebliebene Trebertheilchen werden mit kochendem Wasser aus dem Kolben heraus gespült; ein zwei-, höchstens dreimaliges Aussüssen mit kochend heissem Wasser genügt vollkommen, um alle löslich gewordenen Malzbestandtheile aus den Trebern zu entfernen, wenn man die Vorsicht gebraucht, nur dann eine neue Menge von heissem Wasser aufzugießen, wenn die Flüssigkeit auf dem Filter abgelaufen ist. Die Trennung der Würze ist in einer Viertelstunde bewerkstelligt, wenn man den Kunstgriff anwendet, die Temperatur der filtrirenden Flüssigkeit kochend heiss zu erhalten; geschieht dies nicht, so scheidet sich ein Theil des gelösten Pflanzenleims ab und verstopft die Poren des Filters. Die abgeschiedene heisse Würze wird durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und gewogen. Man bestimmt nun ihre Concentration mittels eines genauen Saccharometers bei der Normaltemperatur und berechnet dann die Maischextrakt-Ausbeute des Malzes auf folgende Weise: Es sei M das Gewicht des Malzes, S die Saccharometeranzeige, d. h. die Menge Extrakt in 100 Gewichtstheilen Würze, W das Gewicht der Würze, so beträgt die Gewichtsmenge des Extractes

in W Gewichtstheilen Würze
$$e = \frac{W \cdot S}{100}; \quad 1)$$

es verhält sich nämlich $100 : W = S : e$. Diese Extraktmenge wurde erhalten aus M Gewichtstheilen Malz; somit geben 100 Gewichtstheile desselben

$$E = \frac{W \cdot S}{100} \text{ Gewichtstheile Maischextrakt.} \quad 2)$$

B) Prüfung der ungemalzten Getreidearten. Ist die Maischextrakt-Ausbeute einer Malzsorte bekannt, so lässt sich die Extrakt-Ausbeute für ungemalzte Getreidearten mit Leichtigkeit bestimmen. Man unterwirft ein entsprechendes Gemisch (z. B. 1 Th. Malz und 1 Th. Getreide) dem Maischprocess in der früher angegebenen Weise, bestimmt die Würzmenge und ihren Saccharometergrad, und findet daraus die Extrakt-Ausbeute auf folgende Weise:

Es sei m das Gewicht des Malzes, g das Gewicht des Getreides, S die Saccharometeranzeige, W das Gewicht der Würze, e der Extrakt des Malzes in Procenten, so geben m Gewichtstheile Malz offenbar

$$\frac{me}{100} \text{ Gewichtstheile Extrakt; es verhalten sich nämlich } 100 : m = e : x.$$

Die Gesamtmenge an Extrakt, welche aus dem Gemisch resultirte, ist nach Gleichung (1)

$$e_1 = \frac{WS}{100};$$

daher beträgt das Gewicht des Extractes, welches aus g Gewichtstheilen Getreide erhalten wurde,

$$e_1 = \frac{me}{100} = \frac{WS}{100} = \frac{me}{100} = \frac{WS-me}{100}.$$

Die Ausbeute für 100 Gewichtstheile Getreide ergibt sich schliesslich aus folgender Proportion :

$$100 : g = E : \frac{WS-me}{100}, \text{ nämlich } E = \frac{WS-me}{g}. \quad (3)$$

Für den speciellen Fall, dass man auf 1 Th. Malz 1 Th. Getreide zur Untersuchung genommen hätte, ist $m = g$, und man erhält durch Substitution, wenn $m + g = 2m = P$, für

$$E = \frac{2 WS}{P} - e. \quad (4)$$

Wenn man die Bestimmung der Extract-Ausbeute für die Getreidearten unter Zuhülfenahme von Darrmalz ausführt, so wird man nur zu häufig gewahr, dass die vollständige Umsetzung der Stärke nur schwierig gelingt; die erhaltenen Resultate fallen daher nicht selten zu klein aus.

In solchen Fällen ist es rathsamer, die Stärke des Getreides mittels eines kalt bereiteten Auszuges von Grünmalz zu verflüssigen, wie dies Otto anempfiehlt. Die Art und Weise wie Otto die Extractmenge berechnet, ist jedoch im Princip gefehlt und ausserdem sehr complicirt. Um ihre Unrichtigkeit darzuthun, soll gerade jenes Beispiel hervorgehoben werden, welches Otto anführt, um zu zeigen, wie in seinem Laboratorium derartige Bestimmungen gemacht werden. Er sagt nämlich: „Es wurden 50 Grm. Hafer geschroten angewendet. Der Gehalt des Hafers an Feuchtigkeit betrug 11 Proc. Der aus frischem zerstampften Malze kalt dargestellte, filtrirte Auszug zeigte in einer gekochten Probe 2 Proc. am Saccharometer = 1,008 spec. Gewicht. Die 50 Grm. Haferschrot wurden mit 400 Grm. Malzauszug im Kesselchen allmähig auf die Zuckerbildungstemperatur erhitzt, eine gute halbe Stunde dabei erhalten, dann zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Maische wurde auf 450 Grm. (ihr ursprüngliches Gewicht) gebracht; die Würze zeigte 7,2 Proc. = 1,029 spec. Gewicht. Die auf dem Seihetuche zurückgebliebenen Treber betrug, gehörig mit siedendem Wasser ausgelaugt und getrocknet, 22,5 Grm. = 45 Proc. Die Menge der Würze betrug also $450 - 22,5 = 427,5$ Grm. Aus diesen Daten berechnet sich die Ausbeute an Extract auf folgende Weise: 400 Grm. Malzauszug von 1,005 spec. Gewicht sind 396,8

Kubikcentimeter, nämlich $\frac{400}{1,008} \cdot 427,5$ Grm. Würze von 10,29 spec.

Gewicht sind 415 Kubikcentimeter, d. i. $\frac{427,5}{1,029} \cdot 415$ Kubikcentimeter Würze von 7,2 Proc. würden 396,8 Kubikcentimeter (das Volum des Malzauszuges) von 7,5 Proc. sein, und zwar ergibt sich dies aus folgender Proportion :

$$396,8 : 425 = 7,2 : x.$$

In den 396,8 Kubikcentimetern Würze von 7,5 Saccharometeranzeige kommen 2 Proc. auf den Malzauszug; es bleiben also für den Extract aus dem Hafer 5,5 Proc. Saccharometeranzeige = 1,022 spec. Gewicht.

306,8 Kubikcentimeter Würze von 1,022 spec. Gewicht sind 405,5 Grm., worin (à 5,5 Proc.) 22,3 Grm. Extract.

Die 22,3 Grm. Extract stammen aus 50 Grm. Hafer; 100 Grm. Hafer würden also geliefert haben 44,6 Grm. Extract; die Ausbeute an Extract betrug daher 44,6 Proc.

Der Hafer gab also :

Wasser	11
Treber	45
Extract	44,6
		<hr/>
		100,6.*

Wie man sieht, kommt es bei der Berechnung nach Otto's Vorgänge hauptsächlich darauf an, die Saccharometeranzeige zu berechnen, welche die erhaltene Würze besitzen würde, wenn sie das Volum des angewendeten Malzauszuges hätte, und von der so erhaltenen Saccharometeranzeige wird die des Malzauszuges subtrahirt. Die Differenz soll den Saccharometergrad angeben, welchen die Würze besitzen müsste, wenn der aus dem Malzauszuge stammende Extract ohne Aenderung des Volums entfernt werden könnte. Dies ist nun unrichtig; denn es dürfen nicht die relativen, sondern nur die absoluten Extractmengen von einander abgezogen werden. Nur in dem einzigen Falle kann ein richtiges Resultat erhalten werden, wenn man die Saccharometeranzeigen auf gleiche Gewichtsmengen und nicht auf gleiche Volumina reducirt. Der Verf. empfiehlt daher folgendes Verfahren einzuschlagen: Man nimmt ungefähr 30 bis 40 Grm. des auf das Feinste gepulverten Getreidemehles und weicht dasselbe mit etwas Wasser in einem Kolben ein. Man bereitet sich einen Auszug aus Grünmalz, welches man vorher in einem Porcellanmörser so gut als möglich zerquetscht hat. Dieser Auszug wird filtrirt und ein Theil desselben (so viel als zum Füllen einer Saccharometerhülse erforderlich ist) zum anfangenden Kochen erhitzt, damit das Eiweiss gerinne, welches die Dichte

vergrössert und in der nachher dargestellten Würze ebenfalls durch das Kochen abgeschieden wird. Der andere Theil des Malzauszuges dient zum Einmaischen. Man bringt den Kolben auf die Waage und setzt dem eingeteigten Getreidemehl eine bestimmte Menge des Malzauszuges zu (etwa 400 bis 450 Grm.). Das fernere Einmaischen geschieht unter Einhaltung aller jener Vorsichtsmaassregeln, die schon früher angeführt wurden. Ist das Maischen beendet, so wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, filtrirt und ausgesüsst, genau so wie im ersten Falle. Die ablaufende Würze wird in einem tarirten Kolben gesammelt, abgekühlt, ihr absolutes Gewicht bestimmt und ihre Concentration mittels eines Saccharometers geprüft.

Der Gang der Berechnung ist sehr einfach und besteht in Folgendem. Es sei g das Gewicht des Getreidemehles, m das Gewicht des Malzauszuges, s dessen Saccharometeranzeige, W das Gewicht der Würze, S ihre Saccharometeranzeige, so verhält sich $100 : m = s : e$, und daraus ergibt sich $e = \frac{ms}{100}$ als durch Extractgewicht des Malzauszuges, welches der Würze zugeführt wird.

Ferner verhält sich $100 : W = S : e_1$, und daraus folgt $e_1 = \frac{WS}{100}$ als das Gewicht des Extractes der Würze, welcher sowohl aus dem Getreide, als aus dem Malzauszuge her stammt. $e_1 - e = \frac{WS - ms}{100}$ ist somit das Gewicht des Getreideextractes allein.

Der Procentgehalt ergibt sich endlich aus folgender Proportion:

$$100 : g = E : \frac{WS - ms}{100}; \text{ es ist nämlich } E = \frac{WS - ms}{g}, \quad (5)$$

dem Procentgehalt an Maischextract. Substituirt man in dieser Formel die in Otto's Beispiel angeführten Werthe für W , S , m , s und

$$g, \text{ so findet man } E = \frac{427,5 \times 7,2 - 400 \times 2}{50} = 45,56 \text{ Proc.}$$

Somit enthält der Hafer:

Wasser	11
Treber	45
Extract bildende Bestandtheile	. .	45,56
		<hr/> 101,56

Man sieht, dass die in Otto's Beispiel berechnete Extractmenge um 1 Proc. zu gering gefunden wurde; dass die Differenz keine grössere ist, liegt nur in dem Umstande, dass die absoluten Gewichte des Malzauszuges und der Würze zufällig nicht sehr von einander differiren.

Wenn man nicht immer Grünmalz bei der Hand hat oder sich überhaupt eine recht wirksame Diastaselösung bereiten will, so ist es

sehr zweckmässig, reine Diastase vorrätig zu halten. Nach Payen's Vorschrift bereitet man dieselbe auf folgende Weise. Bestes Grünmalz wird rasch bei höchstens 50° C. getrocknet. Man zerreibt das Malz gröblich und macerirt es 1 bis 2 Stunden lang mit dem doppelten Volumen Wasser von 30° C. Man filtrirt rasch und erhitzt das Filtrat in einem auf 75° C. erwärmten Wasserbade. Die von den Albuminaten abfiltrirte Flüssigkeit wird tropfenweise, unter heftigem Umrühren, mit Alkohol gefällt. Die gefällte Diastase wird abfiltrirt, noch feucht auf Glas oder Porcellan ausgebreitet und bei niedriger Temperatur im Vacuum oder in einem Strome trockner Luft getrocknet. Dem Verf. stehen bezüglich der Anwendung dieses Präparates in obengenannter Richtung keine Erfahrungen zu Gebote; doch lässt sich wohl nicht zweifeln, dass für 1 Grm. Getreidemehl 2 Milligramm Diastase vollkommen hinreichen dürften, um die Stärke mit Leichtigkeit zu verflüssigen.

Ueber das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin in der Bierwürze und über die Vergärbbarkeit des Dextrins berichtet J. Gschwaendler¹⁾ (Assistent in Weihenstephan) und füllt dadurch eine sehr fühlbare Lücke in den theoretischen Grundlagen des Braugewerbes aus. Verf. ermittelte nämlich die Zusammensetzung des Würze-Extractes bei verschiedenen Brauverfahren und die Zusammensetzung der Biere, welche diesen Würzen entstammten. Die Versuchsreihe umfasste sechs verschiedene Braumethoden, nämlich 1) Decoctionsverfahren, 2) Bock, 3) Satzverfahren, 4) sogenanntes englisches Verfahren, 5) mit Stärkemehlzusatz, 6) Infusions-Verfahren. Bei dem Versuch unter Stärkemehlzusatz kamen auf je 100 Pfund Malz 10 Pfund Stärkemehl mit einem Trockengehalte von 81 Procent.

I. Würzen.

	De-coction	Bock	Satz-ver-fahren	Sog. englisches Verfahren	Mit Stärke-zusatz	In-fusion
Zucker	4,85	7,10	4,37	5,00	5,31	5,26
Dextrin	6,24	8,60	7,61	7,70	6,23	6,68
Stickstoffhaltige Substanz	0,79	1,35	—	—	0,67	—
Anderweite Bestandtheile	0,41	0,63	0,95	0,80	0,22	0,70
Specifisches Gewicht . .	1,0500	1,0730	1,0527	1,0551	1,0510	1,0515
Extract (direct bestimmt)	11,87	17,05	11,98	12,70	12,30	11,94
„ nach Balling . . .	12,29	17,68	12,93	13,50	12,52	12,64

1) H. Gschwaendler, Bierbrauer 1868 No. 7 p. 97; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1529; Chem. Centralbl. 1868 p. 1031.

II. Vergohrene Würzen (nach der Bottichgährung).

	De- coction	Bock	Satz- ver- fahren	Sog. englisches Verfahren	Mit Stärke- zusatz	In- fu-sion
Alkohol	2,81	3,38	2,94	2,96	3,03	3,13
Zucker	1,58	2,32	1,46	1,68	1,59	1,33
Dextrin	4,61	6,91	4,77	5,26	4,56	4,80
Stickstoffhaltige Substanz	0,38	0,74	—	—	0,44	—
Anderweite Bestandtheile .	0,38	0,40	0,89	0,97	0,14	0,55
Specifisches Gewicht der Extractlösung	1,0228	1,0420	1,0286	1,0318	1,0270	1,0268
Extract (direct bestimmt)	6,57	9,98	6,23	6,93	6,59	6,13
„ nach Balling . . .	6,95	10,38	7,12	7,90	6,73	6,68

Berechnet man das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin in der Weise, dass gefragt wird, wie viel Dextrin auf 1 Zucker, und ordnet man die verschiedenen Brauverfahren nach dem steigenden Dextringehalte der Würze, so ergibt sich folgende Uebersicht:

	kommen auf 1 Zucker	
	in der Würze	im Biere
	Dextrin	Dextrin
Beim Stärkezusatz	1,170	2,868
„ Bock	1,211	2,979
„ Infusionsverfahren	1,270	3,609
„ Decoctionsverfahren	1,286	2,918
„ sog. engl. Verfahren	1,540	3,137
„ Satzverfahren	1,740	3,267

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, wie ausserordentlich wechselnd das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin, dass es also entschieden kein konstantes ist. Vielleicht, dass ausserdem auch ein und dasselbe Brauverfahren bei wechselnder Frucht zu anderen Verhältnissen führt. Beim näheren Vergleiche dieser Zahlen ergibt sich nun ferner, dass im Allgemeinen — mit Ausnahme der Infusionsmethode — sich um so mehr Dextrin im Verhältniss zum Zucker im Bier findet, je mehr dieses bereits in der Würze vorwaltete, so dass die Reihenfolge der Braumethoden nach dem wachsenden Dextringehalte beim Bier im Ganzen dieselbe bleibt wie bei den Würzen. Bei der Infusionsmethode dagegen ist der Dextringehalt ganz enorm vorwiegend.

Nachdem der Verf. hierdurch festgestellt hat, dass das Verhältniss zwischen Zucker und Dextrin sowol in der Würze als im Biere kein bestimmtes — konstantes — ist, sondern dass es gänzlich von der Braumethode (ob auch von der Frucht, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben) abhängt, kommt er zu der Frage nach der *Vergähr-*

barkeit des Dextrins. Dass das Dextrin — zuwider der früheren Annahme — in namhafter Weise vergäht, hat Reischauer¹⁾ bereits nachgewiesen. Er fand, dass, wenn man die beim Maischen stattgefundene Zuckerbildung = 1 setzt, die Gesamtzuckerbildung im Brauprocess (des Münchener Franziskaner-Keller-Bieres) = 1,4 war, d. h. die Zuckerbildung schritt in den dem Maischen nachfolgenden Vorgängen noch um 0,4, also fast um die Hälfte der bis dahin stattgefundenen, voran. Es ist dabei der bei der Vergärung der Würze entstandene Alkohol als Zucker in Rechnung gezogen. Gschwaendler kommt nun durch einen mathematischen Kalkül zu weiteren, ganz interessanten Resultaten. Merken wir zunächst nachstehende Zahlenangaben: Das Dextrin besteht aus 12 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 10 Sauerstoff. Die Glykose besteht aus 12 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 12 Sauerstoff. Soll also das Dextrin in Glykose umgewandelt werden, so müssen 2 Wasserstoff und 2 Sauerstoff, d. h. die Bestandtheile von 2 Wasser, hinzutreten. Wie viel Glykose entsteht dadurch aus dem Dextrin? 1 Atom Dextrin wiegt 162. Treten dazu 2 Atome Wasser, so entsteht 1 Atom Glykose = 180. Es gehen also aus 162 Dextrin 180 Glykose hervor. Ferner: 180 Glykose liefern durch die Gärung 92 Alkohol. Rechnet man nun z. B. den Alkoholgehalt des in den obigen Tabellen registrirten Bieres aus einer Decoctionswürze in Glykose um, so würden jene 2,81 Alkohol erfordert haben

$$92 : 180 = 2,81 : x = 5,5 \text{ Glykose.}$$

Ferner: Wie viel Würze war nothwendig zur Erzeugung eines solchen Bieres? Offenbar nicht mehr, als sich ergibt, wenn man die bei der Gärung entstehenden Gewichtsverluste — bestehend in entweichender Kohlensäure und ausgeschiedener Hefe — hinzu addirt. Wie viel betragen diese Verluste? Die entwickelte Kohlensäure berechnet sich für je 180 Glykose oder je 92 entstandenen Alkohols auf 88 Gewichtstheile, mithin für die im Biere enthaltenen 2,81 Gewichtsprocente Alkohol auf 2,688. Die bei der Gärung ausgeschiedene Hefe beträgt auf je 100 zersetzter Glykose 5,619, also auf die vorhin berechneten 5,5 zersetzter Glykose 0,309 Trockengewicht. Somit beläuft sich der Gesamtverlust auf 2,688 (für Kohlensäure) und 0,309 (für Hefe), zusammen = 2,997. Zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen des obigen Bieres waren also nöthig $100 + 2,997$ oder in runder Zahl 103 Würze. Und diese 103 Würze mussten unter Hinzurechnung der aus dem Alkoholgehalte des Bieres berechneten Glykose enthalten

1) Jahresbericht 1862 p. 488.

Glykose 1,58 + 5,50 . . . 7,08
 Dextrin 4,61

zusammen 11,69 in 103 Würze

oder auf 100 Theile Würze berechnet: 6,87 Glykose und 4,475 Dextrin.

Vergleicht man nun diese aus dem Gährungsprodukte berechnete Zusammensetzung der Stammwürze mit der durch die Analyse direct gefundenen, so hat man

	berechnet	gefunden
Glykose	6,870	4,85
Dextrin	4,475	6,24

Und daraus ergibt sich die Vergährbarkeit des Dextrins. Berechnet man nun in gleicher Weise die Zusammensetzung der sämtlichen Brauergebnisse von S. 543 auf die Würzen zurück und stellt solche mit den Resultaten der Analyse zusammen, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Decoction		Bock ¹		Satz- verfahren		Englisches Verfahren		Stärke- zusatz		Infusion	
	gefun- den	berech- net	gefun- den	berech- net	gefun- den	berech- net	gefun- den	berech- net	gefun- den	berech- net	gefun- den	berech- net
Glykose	4,85	6,87	7,10	8,62	4,37	6,99	5,00	7,24	5,31	7,28	5,26	7,21
Dextrin	6,24	4,48	8,60	6,67	7,61	4,62	7,70	5,10	6,23	4,41	6,68	6,64

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das Verhältniss zwischen Glykose und Dextrin in den Würzen ausserordentlich verschieden ist, je nach dem zur Anwendung gekommenen Brauverfahren. Setzt man die Würzen mit dem geringsten Dextringehalte voran, so rangiren die Brauverfahren folgendermaassen. Es enthält die Würze

mit Stärkemehlzusatz	auf 1 Glykose	1,173 Dextrin
von dem Bockbrauverfahren	" 1	" 1,211 "
" Infusionsverfahren	" 1	" 1,266 "
" Decoctionsverfahren	" 1	" 1,287 "
" sog. engl. Verfahren	" 1	" 1,540 "
" der Satzbrauerei	" 1	" 1,741 "

Es ist zweifellos, dass der Dextringehalt der Würze sich vermindert, wenn man sie längere Zeit stehen und die Verzuckerung sich vollenden lässt. Es lässt sich aber wol annehmen, dass der Verf. bei seinen Untersuchungen jedem Brauverfahren einen gleich grossen Zeitraum zur Verzuckerung angedeihen liess, und können deshalb die vorstehende Reihenfolge als richtig gelten lassen¹⁾. Stellt man auch

1) Nach Lermer's Versuchen ist auch die Keimdauer beim Malzen von Einfluss auf die Zusammensetzung des Würzeextractes. Mit der wach-

eine Reihenfolge für die bei der Hauptgährung zersetzten Dextrinmengen auf, so erhält man die nachstehende. Es waren vergohren in den Würzen:

von dem Bock-Brauverfahren	22,44	Proc. Dextrin
„ „ Decoctionsverfahren	28,21	„ „
mit Stärkemehl	29,21	„ „
nach dem Infusionsverfahren	30,54	„ „
„ „ sog. engl. Verfahren	33,77	„ „
„ „ Satz-Brauverfahren	39,29	„ „

Vergleicht man diese Zusammenstellung mit der vorigen (über das Verhältniss zwischen Glykose und Dextrin in der Würze), so ergibt sich der Hauptsache nach — ein paar Ausnahmen müssen wiederholt einer Untersuchung unterworfen werden, — dass um so mehr Dextrin durch die Gährung zersetzt war, je mehr dasselbe im Würze-extracte vorherrschte. Zum Schluss ist noch auf den Unterschied zwischen dem direct (d. h. durch Eindampfen) gefundenen Extractgehalt und dem durch ein Balling'sches Saccharometer gefundenen oder nach Balling's Tabelle aus dem specifischen Gewichte berechneten aufmerksam zu machen. Es ist schon früher hervorgehoben worden¹⁾, dass Balling's Angabe: „Die Lösungen von wasserfreiem Malzextract in Wasser haben gleiche specifische Gewichte wie die Lösungen von Zucker in Wasser“ im Allgemeinen unrichtig ist, weil das Dextrin bei seiner Lösung das specifische Gewicht bei Weitem nicht so erhöht als die Glykose, und weil nach den vorliegenden Untersuchungen die Zusammensetzung des Würzeextractes je nach dem Brauverfahren verschieden ist. Eine Würze z. B., welche nach Balling 12 Proc. zeigt, muss bei der directen Bestimmung mehr als 12 Proc. Extract ergeben, und um so mehr, je reicher sie an Dextrin ist. Nun zeigen die oben stehenden Tabellen Gschwaendler's aber, dass die nach Balling berechneten Extractgehalte zu hoch (anstatt zu niedrig) ausfallen, und dass dieselben um so höher stehen, je mehr Dextrin die Würzen enthalten. Legt man die directen Extractbestimmungen zu Grunde, so findet man die saccharometrischen Bestimmungen zu hoch

beim Stärkezusatz	um 1,789	Proc.
„ Decoctionsverfahren . .	„ 3,539	„
„ Bock-Brauverfahren . .	„ 3,695	„
„ Infusionsverfahren . .	„ 5,863	„
„ englischen Verfahren . .	„ 6,299	„
„ Satz-Brauverfahren . .	„ 7,930	„

senden Keimdauer wächst auch der Zuckergehalt der Würze, und der Dextringehalt derselben nimmt ab.

1) Bierbrauer Bd. X p. 185.

Im Allgemeinen ist das durch die verschiedene Zusammensetzung der Würzen bedingte obige Gesetz vollkommen richtig. Daraus resultirt aber, dass das von den englischen Chemikern Graham, A. W. Hofmann und Redwood bei ihrer Untersuchung über die Gährung des Bieres ¹⁾ zur Feststellung der specifischen Gewichte seiner Lösungen angewendete Dextrin ein anderes gewesen sein muss, als das in den Malzwürzen; wahrscheinlich war es mit Schwefelsäure präparirt. Auch die Glykose, wie sie in den Malzwürzen ist, kann das specifische Gewicht nicht in dem Maasse steigern, wenn Einklang in die Sache gebracht werden soll. Es wäre daher von Wichtigkeit, festzustellen, in welchem Grade die Malzextracte der nach verschiedenen Brauverfahren dargestellten Würzen bei verschiedenen Concentrationen die specifischen Gewichte gestalten.

Als eine sehr beachtenswerthe Erscheinung für Brennereien und Brauereien sind die seit einigen Jahren eingeführten gusseisernen Kühlschiffe zu bezeichnen, die u. A. von dem Gräfl. Einsiedel'schen Eisenwerke Gröditz bei Grossenhain (Sachsen) in trefflicher Ausführung geliefert werden. Diese Kühlschiffe ²⁾ werden aus dünnen gusseisernen Platten zusammengestellt, mittelst Flantschen und Mutterschrauben verbunden und mit Schnuren von vulcanisirtem Gummi gedichtet. Sie haben den Vorzug, dass sie vollkommen eben und glatt bleiben und dass sie dauerhafter sind, als die aus anderen Materialien, aus Backstein, Holz, Eisen-, Zink- oder Kupferblech, während sie in Bezug auf rasche Kühlung nicht übertroffen werden. Die gebräuchlichsten Kühlschiffe waren bisher die von Holz oder Eisenblech hergestellten. Mit den hölzernen Kühlschiffen verglichen, für welche das geeignete Material von Jahr zu Jahr schwerer zu beschaffen ist, kühlen die gusseisernen in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ der Zeit; sie erleiden keine Ansäuerung, sie reinigen sich ungleich leichter, schneller und besser durch blosses Abspülen mit Wasser. Sie kosten zwar in der ersten Anschaffung reichlich das Doppelte; doch gleicht sich das mit der Zeit zu Gunsten der eisernen Kühlschiffe aus, da die hölzernen schon nach sechs Jahren der Reparatur bedürfen und gewöhnlich nach zehn Jahren ganz verbraucht sind.

Holbeck und Gottfried ³⁾ haben eine Maschine zum Pichen der Bierfässer construirt, die im „Bierbrauer“ beschrieben und abgebildet ist.

1) Vergl. Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1852 p. 803.

2) Deutsche Industriezeit 1868 p. 187; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1196.

3) Holbeck u. Gottfried, Bierbrauer 1868 No. 1; Polyt. Centralbl. 1868 p. 333.

G. E. Habich¹⁾ macht auf die Wichtigkeit der Fabrikation von Bierextract als Kraftnahrungsmittel aufmerksam. Man soll eine an Proteinstoffen sehr reichhaltige Würze in Gährung bringen, den Alkohol davon abdestilliren und die filtrirte Schlempe bis zur Extractdicke eindampfen. Für gleichen Stickstoffgehalt könne das Bierextract weit billiger als das Fleischextract geliefert werden.

G. E. Habich²⁾ beschreibt den Haas-Demrath'schen Apparat zur Conservirung des Bieres durch comprimirte Kohlensäure³⁾. Die Construction desselben ist höchst einfach. Die Kohlensäure wird aus Marmor oder Magnesit und Salzsäure (oder Schwefelsäure) entwickelt, wie in den Mineralwasser-Fabriken. Ein Blei-Cylinder enthält den in Stücke geschlagenen Marmor — die Salzsäure ergießt sich in denselben aus einem höher gestellten Behälter von Steingut. Findet die entwickelte Kohlensäure keinen Ausweg, wie z. B. während der Zeit, in welcher im Schanklocal kein Bier verabreicht wird, so wird die Salzsäure aus dem Marmorbehälter zurückgedrängt und die Kohlensäure-Entwicklung unterbleibt. Mit dem Beginn des Ausschankes tritt die Salzsäure wieder zu dem Marmor und treibt ihm seine Kohlensäure aus. Diese Kohlensäure aber gelangt nicht unmittelbar in das angebrochene Bierfass, sondern durchstreicht vorher einen mit Sodalösung gefüllten Apparat, in welchem sie gewaschen, d. h. von jeder fremden Beimengung befreit wird. Diese chemisch reine Kohlensäure strömt nun durch ein im Spundloch des Bierfasses befestigtes Rohr und sammelt sich in dem Raume über dem Biere an. Aus dem Zapfloch des Fasses reicht ein Steigrohr bis in das Schanklocal und ist da durch einen Hahnen versperrt. Sobald dieser Hahnen geöffnet wird, treibt die auf das im Keller lagernde Bier drückende comprimirte Kohlensäure dieses Bier durch das Steigrohr empor und lässt es durch den Hahnen am Ausschank in die zu füllenden Gläser ausströmen. Wie man sieht, ist der Apparat vollkommen *selbstthätig*. So lange noch Marmor und Salzsäure in den zugehörigen Gefäßen vorrätbig sind, verrichtet der Apparat seine Funktionen ohne irgend eine andere menschliche Beihilfe, als der der mit dem Ausschank beschäftigten Person. Von Zeit zu Zeit muss die im Waschapparat befindliche Auflösung von krystallisirter Soda abgelassen und durch eine frische ersetzt werden.

A. Payen⁴⁾ giebt in den Juryberichten über die Pariser Aus-

1) Der Maschinen-Construkteur 1868 p. 111.

2) Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 229; Polyt. Notizbl. 1868 p. 180; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 35.

3) Jahresbericht 1867 p. 485.

4) Rapports du Jury international. Paris 1868. XI p. 381.

stellung des Jahres 1867 eine Uebersicht über die statistischen Verhältnisse der Bierproduktion in den hauptsächlichsten Ländern Europas.

C. Thiel¹⁾ (in Darmstadt) bespricht in einem eingehenden Berichte die hervorragendsten Brauapparate auf der Ausstellung (Maischmaschinen, Fassreinigungsmaschinen, Bierfiltrirsäcke u. s. w.).

Ueber die Produktionsverhältnisse des Bieres, so wie sie in Paris im Jahre 1867 zu Tage getreten sind, hat einen meisterhaft geschriebenen Bericht Gustav Noback²⁾ veröffentlicht, an welchem sich die Mittheilungen von Wilhelm Ritter von Schwarz³⁾ „über die Einfuhr österreichischer und deutscher Biere in Frankreich“ ergänzend anschliessen.

D. Spiritusbereitung.

Dubrunfaut⁴⁾ hat eine inhaltreiche Abhandlung publicirt über die Ueberführung der Stärke in Zucker durch die Einwirkung von Malz und über das Maltin, welches die Diastase an Saccharificationsvermögen bei weitem übertrifft. Der wirksame Bestandtheil des Malzes ist bis jetzt ebenso wenig bekannt, als die Wirkungsweise desselben und die Bedingungen, welche für die Entwicklung seiner Wirkungen am günstigsten sind. Die für die wirksame Substanz gehaltene Diastase⁵⁾ ist nur ein Gemenge verschiedener Körper, in welchem der wirksame Bestandtheil in einem mehr oder weniger veränderten Zustande zugegen ist.

Diese Behauptungen werden durch die im Nachstehenden mitgetheilten Beobachtungen gerechtfertigt, welche zugleich Fingerzeige für eine rationellere und grösseren Ertrag sichernde Verwendungsweise des Malzes geben, und uns in Stand setzen, aus dem Malze ein wirksameres Produkt von grösserer Reinheit als die Diastase mit solcher Leichtigkeit und mit so geringen Kosten zu gewinnen, dass die Darstellung und die Anwendung desselben im industriellen Betriebe ermöglicht ist.

1) Zeitschrift für die landwirthschaftl. Vereine des Grossherzogthums Hessen 1868 No. 13 p. 122; Cultur-Ingenieur 1868 p. 184.

2) Oesterreich. Ausstellungs-Bericht. Wien 1868 Lieferung 7 p. 111 bis 136.

3) Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 215.

4) Dubrunfaut, Compt. rend. LXVI p. 275; Les Mondes XVI p. 317; Bullet. de la société chim. 1868 X p. 59; Monit. scientif. 1868 p. 223; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 491; Polyt. Centralbl. 1868 p. 579; Chem. Centralbl. 1868 p. 1025; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 316.

5) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 386; 1859 p. 513; 1862 p. 403 u. 498.

Der wirksame Bestandtheil des Malzes ist, wie Verf. im Jahre 1827 nachgewiesen, in Wasser löslich und, den damals geäußerten Vermuthungen entsprechend, seiner Natur nach wesentlich eiweiss- oder kleberartiger Natur, somit also sehr stickstoffhaltig. Durch Infundiren des präparirten Malzes mit Wasser von $+40^{\circ}\text{C}$. wird die wirksame Substanz nicht merklich verändert, und der Aufguss besitzt dann die Fähigkeit, auf das Stärkemehl ebenso kräftig und vollständig einzuwirken, als das Malz selbst. Allerdings scheint dieses Infusum eine grössere Wirksamkeit zu besitzen, als sein Aequivalent Malz, sofern man blos die im Anfange stattfindende Wirkung, welche sich durch die eintretende Verflüssigung kund giebt, berücksichtigt; dies rührt jedoch einzig und allein daher, dass die wirksame Substanz in dem Aufgusse im gelösten Zustande vorhanden ist und somit unmittelbar wirken kann, während die Reaktion bei Anwendung von geschrotenem Malz erst nach erfolgter Lösung dieser Substanz eintreten kann. Bei der in den Brennereien üblichen Anwendung grösserer Malzmengen (20 bis 25 Proc. vom Gewichte des Stärkemehls) tritt die Verflüssigung und die Zuckerbildung bei der Temperatur von 67 bis 70°C . sehr rasch ein. Bei solchen Malzzusätzen ist der Verlauf des Verflüssigungsprocesses selbst bei 75 bis $+85^{\circ}\text{C}$. noch ganz regelmässig; aber die Zuckerbildung geht bei dieser Temperatur nur unvollständig von statten. Bei 90°C . tritt zwar noch eine wahrnehmbare Verflüssigung ein, aber Zuckerbildung findet nicht statt; bei 100° hört auch jene auf, und die Wirksamkeit des Malzes ist gänzlich vernichtet. Erhitzt man einen Malzaufguss, dessen Wirksamkeit durch Messung bestimmt worden, zwei Stunden lang bei $+75^{\circ}$, so sondert sich aus demselben eine Substanz ab, welche nach sorgfältigem Auswaschen als vollkommen unwirksam erscheint und einen Stickstoffgehalt besitzt, welcher dem der Eiweissstoffe entspricht (15 Proc.). Bei dieser Behandlung verliert das Infusum einen Theil seiner wirksamen Eigenschaften. Versetzt man einen Malzaufguss von bekannter Stärke mit hochgrädigem Alkohol, bis nichts mehr ausgefällt wird, so erhält man einen Niederschlag von roher Diastase, welcher, wie leicht zu erkennen ist, nicht die ganze Wirksamkeit des Aufgusses repräsentirt, ohne dass sich das Fehlende in der alkoholischen Lösung nachweisen lässt. Aus diesen Thatsachen ist man zu folgern berechtigt, dass durch die zur Darstellung von roher Diastase empfohlene Behandlung mit Alkohol die Eigenschaften der wirksamen Substanz, wie dieselbe in dem Malze existirt, theilweise verändert werden. Die so dargestellte Diastase giebt bei der Behandlung mit Wasser ein im letzteren lösliches und ein unlösliches Produkt; dieser in Wasser unlösliche Körper lässt sich durch Auswaschen von der löslichen Substanz vollständig trennen. Dieses unlösliche Produkt wurde mit der durch längeres Erhitzen eines

Malzaufgusses bei $+ 75^{\circ}$ C. erhaltenen stickstoffhaltigen Substanz für identisch gehalten, ist aber von derselben sehr verschieden; es enthält nur 8 bis 9 Proc. Stickstoff und hat auf Stärkekleister eine sehr verschiedene Wirkung, indem es denselben verflüssigt und Zuckerbildung in ihm hervorruft. Wird die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit mit starkem Alkohol so lange versetzt, bis kein weiterer Niederschlag entsteht — ein Verfahren, welches zur Reinigung der Diastase empfohlen wurde —, so erhält man eine Substanz von geringerer Wirksamkeit als die rohe Diastase. Auch diese Erscheinung beweist, dass die Wirksamkeit der Substanz durch Alkohol auf eine nicht näher bekannte Weise verändert wird. Die Diastase enthält in diesem Zustande 6 bis 7 Proc. Stickstoff, löst sich ziemlich leicht in Wasser, indem sie dasselbe etwas schleimig macht, und besitzt ein bedeutendes Rotationsvermögen, welches sich annähernd durch $(a)_j = 134^{\circ}$ ausdrücken lässt. Wird sie wieder in Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt, so erhält man noch eine geringe Menge einer unlöslichen stickstoffhaltigen Substanz; sie verliert gleichzeitig einen Theil ihrer Wirksamkeit, so dass die als Mittel zur Reinigung der Diastase empfohlenen zwei- oder dreimaligen Behandlungen mit Alkohol sich als Mittel zur Umänderung jenes Produktes herausstellen, indem dessen Gewichtsmenge um so mehr abnimmt und seine Wirksamkeit um so mehr abgeschwächt wird, je öfter man die Behandlung mit Alkohol wiederholt. Ohne Zweifel war es diese Thatsache, durch welche die Entdecker der Diastase irre geführt worden waren, als sie die Behauptung aufstellten, dass die vollkommen gereinigte Diastase stickstofffrei sei. Der Beobachtung des Verf. zufolge genügt es, das Malzinfusum mit seinem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol von 90 Volumprocenten zu behandeln, um die wirksame Substanz fast vollständig abzuschcheiden; dieselbe schlägt sich in Flocken nieder und kann durch Filtriren, Auspressen und Trocknen ohne Schwierigkeit für sich dargestellt werden. Indessen ist sie in diesem Zustande noch nicht ganz rein, sondern hält noch eine ziemlich stickstoffreiche, unlösliche, der vorhin erwähnten entsprechende Substanz zurück; indessen lässt sie sich doch als wirksamer Bestandtheil des Malzes in allen den Fällen anwenden, wo das Malz benutzt werden kann, und ihre Darstellung verursacht nur sehr geringe Kosten, insofern dieselbe sich auf eine einfache, mit einem geringen Alkoholverluste verbundene Manipulation beschränkt. Allerdings büsst die wirksame Substanz bei dieser Behandlung einen Theil der Wirksamkeit des zu ihrer Darstellung benutzten Malzaufgusses ein; aber dieser Verlust ist geringer, als bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Diastase mit grösseren Mengen absoluten Alkohols. Wenn man nach der Abscheidung der wirksamen Substanz durch die so eben angegebene Behandlung mit

Alkohol die erhaltene weingeistige Lösung mit neuen Mengen stärkeren Alkohols behandelt, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgt, so erhält man ein Produkt, welches sich von dem vorher erhaltenen unterscheidet: 1) durch eine vollständige Löslichkeit in Wasser, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; 2) durch einen schwachen Grad von Wirksamkeit, in Folge deren es höchstens seine 2000fache Gewichtsmenge an Stärkemehl zu verflüssigen vermag; 3) durch einen geringeren Stickstoffgehalt (von 3 bis 4 Proc.); 4) durch einen fast gänzlichen Mangel an Drehungsvermögen, eine Eigenschaft, welche uns berechtigt, diese Substanz als optisch neutral zu bezeichnen, um sie von der wirksamen Substanz zu unterscheiden, welche optisch thätig ist. Der in der alkoholischen Lösung nach der Abscheidung dieser beiden Substanzen verbleibende Rest besteht nur aus Traubenzucker, welcher durch den Gährungsprocess in Alkohol übergeführt werden kann.

1000 Theile Malz, welchem mittelst Wasser seine bei gewöhnlicher Temperatur löslichen Bestandtheile entzogen worden sind, geben bei den erwähnten Behandlungen mit Alkohol beiläufig die nachstehenden Produkte:

stickstoffhaltige, in Wasser unlösliche Substanz von geringer Wirksamkeit	5 Th.
wirksame, in Wasser lösliche, in Alkohol von 68 Proc. unlösliche, sehr stickstoffreiche Substanz	10 "
optisch neutrale, schwach wirksame, in Alkohol von 68 Proc. lösliche, dagegen in Alkohol von 88 Proc. unlösliche, wenig Stickstoff enthaltende Substanz (Payen's Diastase)	16 "
im Ganzen	31 Th.

Berücksichtigt man, dass diese 31 Tausendtheile durch Zusatz von Alkohol bis zum Ausbleiben jedes weiteren Niederschlages, also mittelst desselben Verfahrens gefällt werden, welches zur Darstellung der rohen Diastase angewendet wird, so muss man zugeben, dass diese letztere in der Menge von 3 Proc. im Malze enthalten ist; ferner, dass die rohe, wirksame, mittelst dreier Volume Alkohol niedergeschlagene Substanz 0,015 vom Gewicht des Malzes ausmacht, und dass in diesen Produkten 0,01 lösliche Substanz, der wirksamste der durch Alkohol ausgeschiedenen Bestandtheile, zugegen ist. Endlich muss man zugeben, dass in der gereinigten eigentlichen Diastase die optisch neutrale Substanz vorhanden ist und die Hälfte desselben ausmacht. Diese sämtlichen Beobachtungen sprechen, wenn man sie mit den Eigenschaften der von Payen und Persoz als solches bezeichneten gereinigten Diastase vergleicht, dafür, dass letztere nichts Anderes ist, als die nun neutrale Substanz, welche allem Anscheine nach selbst nichts Anderes ist, als ein Produkt der durch die wiederholte Behandlung mit Alkohol veränderten wirksamen Substanz.

Behandelt man einen Malzaufguss mit Lösungen von adstringirenden Substanzen, z. B. von Tannin, Galläpfeln, Sumach etc., so erhält man einen reichlichen flockigen Niederschlag, welcher sich ebenso leicht abscheiden lässt, als die durch Alkohol hervorgebrachten Niederschläge. Diese in kaltem Wasser fast ganz unlöslichen Körper sind Verbindungen von Gerbsäure mit der wirksamen Substanz des Malzes, in denen letztere die Rolle der Basis zu spielen scheint. Dem auf diese Weise mit überschüssigem Tannin behandelten Malzaufguss wird dadurch fast sein ganzer Gehalt an dem wirksamen Bestandtheile entzogen, wie dies aus seinem Verhalten gegen Stärkekleister hervorgeht; wogegen der Niederschlag, obschon er in Wasser unlöslich ist, auf Stärkekleister in der Wärme sehr kräftig einwirkt und die Zuckerbildung ebenso rasch und ebenso vollständig hervorruft, als die durch 3 Volume Alkohol erhaltenen Niederschläge. Indessen zeigt sich auch hier, dass die mittelst Alkohol ausgeschiedenen Körper nicht so kräftig wirken wie die Aufgüsse, aus denen sie dargestellt sind, so dass auch in diesem Falle die wirksame Substanz allem Anscheine nach durch das Tannin etwas verändert worden ist.

Diese Verbindung von Tannin und wirksamer Substanz enthält etwa 0,09 bis 0,1 Stickstoff, und da das Tannin oder die Gerbsäure ungefähr ein Fünftel der Verbindung ausmacht, so kann man annehmen, dass die in letzterer enthaltene wirksame Substanz nicht unter 0,125 Stickstoff enthält, daher sie bezüglich ihrer Zusammensetzung sich den Eiweisskörpern nähert, während dadurch gleichzeitig die Unreinheit der durch die Behandlung mit Alkohol erhaltenen Produkte bewiesen wird. Diesen Thatsachen gegenüber erscheint es nicht als angemessen, den Namen Diastase, mit welchem seit langer Zeit eine gemengte und unreine Substanz bezeichnet wurde, beizubehalten. Berücksichtigt man den basischen Charakter der neuen Substanz, sowie die grosse Aehnlichkeit, welche dieselbe sowol hinsichtlich ihrer basischen Natur, als auch hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mit den organischen Pflanzenbasen zeigt, so dürfte es ohne Zweifel dem Geiste der chemischen Nomenclatur nach dem Verf. besser entsprechen, wenn man für das neue Produkt den Namen Maltin vorschlägt. Die oben erwähnte Verbindung dieses Körpers mit Gerbsäure wäre dann ein wahres gerbsaures Maltin.

Die Wirksamkeit dieser Verbindung, ihre leichte und wohlfeile Darstellung, ihre Haltbarkeit, ihre Anwendbarkeit für die verschiedenen Zwecke, zu denen Malz erforderlich ist, dürften bald zur fabrikmässigen Darstellung derselben führen, welche zweckmässig in der unten angegebenen Weise mit dem Brennerei- und Bierbrauereibetriebe zu verbinden sein wird. Das Malz giebt 0,10 bis 0,11 rohes gerbsaures Maltin, und da man annehmen kann, dass dieses Produkt bei-

nahe rein ist, so muss es 0,08 Maltin enthalten. Nachdem die Veränderung, welche das Malz oder sein Aufguss bei der Temperatur von $+75^{\circ}\text{C}$. und darüber erleidet, beschrieben worden ist, wendet sich der Verf. zu den Vorgängen, welche bei niedrigeren Temperaturgraden stattfinden. Zunächst stellte er Versuche an mit Stärkekleister, der bei $+70^{\circ}\text{C}$. mit Stärkemehl, wie es aus dem Handel bezogen wird, und mit 20 Th. destillirten Wassers bereitet worden war, nachdem Verf. sich überzeugt hatte, dass diese Gewichtsverhältnisse zur Erzielung, wenn nicht der besten, so doch recht guter Resultate die günstigsten sind. Es wurden bei diesen Versuchen die nachstehenden Erscheinungen beobachtet:

1) 1 Th. Malz, welches bei der Temperatur von $+70^{\circ}\text{C}$. auf 1000 Th. Stärkemehl eine deutliche Wirkung nicht hat, vermag dieselbe Stärkemehlmenge vollständig zu verflüssigen, wenn die Reaktion bei $+50^{\circ}\text{C}$. oder unterhalb dieser Temperatur eingeleitet wird; es findet dann zwar vollständige Verflüssigung statt, aber die Zuckerbildung bleibt unvollständig. Geht die Reaktion bei $+25$ bis 30°C . vor sich, so erfolgt die Verflüssigung weniger vollständig und weniger rasch, wohingegen die Zuckerbildung stärker und vollkommener ist.

2) Versetzt man Stärkekleister bei $+50^{\circ}$ oder einer noch niedrigeren Temperatur mit 1 Th. Malz, so vermag dieses 100 Th. Stärkemehl so vollständig in Zucker umzuwandeln, wie 20 bis 25 Th. Malz bei $+70^{\circ}\text{C}$.

3) 1 Th. Malz verflüssigt 100 Th. Stärkemehl bei der Temperatur von 70° binnen neun Minuten; allein bei dieser Temperatur kann die Zuckerbildung nicht vollständig vor sich gehen, indem das Malz dann nur drei Viertel von der Wirkung hervorzubringen vermag, welche man unter den günstigsten Bedingungen zu erreichen im Stande ist. Dieselbe Malzmenge ruft in derselben Quantität Stärkemehl bei $+50^{\circ}\text{C}$. die Verflüssigung binnen 25 Minuten hervor; bei der Temperatur von 25 bis 30° tritt die Verflüssigung erst nach Verlauf von 2 bis 3 Stunden vollständig ein. In den beiden letzten Fällen findet aber vollständige Zuckerbildung statt; freilich ist die dazu erforderliche Zeit verschieden; bei $+30^{\circ}$ tritt sie langsamer ein als bei $+50^{\circ}$, jedoch ohne dass ein Unterschied in der Vollständigkeit der Zuckerbildung bemerkbar wäre.

4) Ruft man die Zuckerbildung mit einer im Verhältnisse zu der des angewendeten Stärkemehls sehr geringen Malzmenge hervor, so fällt das Endresultat um so vollständiger aus, je niedriger die bei dem Versuche herrschende Temperatur war; wohingegen die Wirkung zwischen $+60^{\circ}$ und $+70^{\circ}$ gleich Null sein kann, was z. B. bei Anwendung von 0,001 Malz der Fall ist. Unter solchen Verhältnissen entzieht sich oft eine grössere oder geringere Menge Stärkemehl der

Reaktion gänzlich, d. h. dieser Antheil wird nicht einmal verflüssigt, noch weniger aber saccharificirt; allein im Allgemeinen ist diese Wirkung, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, um so grösser, je weniger Wasser angewendet wurde. Wenn man z. B. einen aus 1 Th. Stärkemehl und 20 Th. Wasser bereiteten Kleister bei $+40^{\circ}$ oder bei einer noch niedrigeren Temperatur mit 0,01 Malz versetzt, so entzieht sich $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ des Kleisters der Reaktion gänzlich. Dabei zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass dieser nicht angegriffene Stärkekleister, sobald er, selbst unter den günstigsten Bedingungen, mit grösseren Malzmengen zusammenkommt, weder zur Verflüssigung gebracht, noch saccharificirt werden kann, während er doch durch Säuren immer noch angegriffen und saccharificirt wird. Demnach hat das Stärkemehl unter diesen Verhältnissen eine Modificirung erlitten. Wir glauben die Bemerkung gemacht zu haben, dass ein solcher Stärkekleister mehr Stickstoff enthält als normales Stärkemehl. Stärkemehl, bei $+70^{\circ}$ mit dem 50fachen seines Gewichtes an destillirtem Wasser zu Kleister angemacht, erleidet keine Verflüssigung, selbst dann nicht, wenn der Kleister mehrere Tage lang der Einwirkung einer Temperatur von $+50^{\circ}$ ausgesetzt wird. Derselbe Kleister, bei derselben Temperatur, aber nicht mit destillirtem, sondern mit Wasser aus der Seine, und zwar auf die Weise bereitet, dass die eine Hälfte der angegebenen Wassermenge zum ersten Anmachen des Kleisters bei $+70^{\circ}$ genommen und die andere Hälfte zugesetzt wurde, sobald der Kleister die Temperatur von $+50^{\circ}$ angenommen hatte, verflüssigte sich nach Verlauf von 20 bis 25 Stunden. Derselbe Versuch, mit Kleister, der mit Wasser aus dem Ourcq und aus der Dhuite bereitet worden, angestellt, lieferte gleiche Resultate; die vollständige Verflüssigung trat nach 20 bis 25 Stunden ein. Bei Wiederholung dieses Versuches mit (dem bekanntlich sehr gypsaltigen) Wasser aus Pariser Brunnen, aus der Seine, dem Ourcq und der Dhuite, welches vorher abgekocht worden war, trat keine Verflüssigung ein.

Kalt bereitete Aufgüsse von roher Gerste, Weizen und Roggen verflüssigen und saccharificiren den Stärkekleister bei $+50^{\circ}$ vollständig, während sie bei der Temperatur von $+70^{\circ}$ ohne Wirkung bleiben. Ebenso verhält sich Kleber, das von der Kleberbereitung herrührende Waschwasser und das Wasser von der Stärkefabrikation. Diese Flüssigkeiten müssen offenbar eine dem Maltin analoge, wenn nicht mit demselben identische wirksame Substanz enthalten. Mittels Tannin gelingt es, einen unlöslichen wirksamen Körper aus ihnen abzuscheiden, während sie selbst ihre Wirksamkeit theilweise oder gänzlich einbüssen. Wird Maltin oder gerbsaures Maltin unter den vorhin bezeichneten Temperaturverhältnissen mit Stärkekleister in Berührung gebracht, so rufen sie in dem letzteren Wirkungen hervor, welche

mit den durch das Malz oder Malzinfusum hervorgerufenen identisch sind.

Alle diese Thatsachen berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1) Das Maltin besitzt die wirksamen Eigenschaften des Malzes oder eines in der Kälte oder bei niedriger Temperatur bereiteten Malzaufgusses im Maximum. Durch alle bisher angewendeten Methoden zur Abscheidung der wirksamen Substanz wird dieselbe merklich verändert, und die zur Darstellung der Diastase angegebenen Verfahren geben nur ein Gemenge von verschiedenen Produkten (Kohlehydrat, Dextrin etc.) mit der in höherem oder geringerem Grade veränderten wirksamen Substanz.

2) Der Gehalt des Malzes an Maltin oder wirksamer Substanz beträgt mindestens 1 Proc., und dieses Maltin vermag das Ein- bis Zweihunderttausendfache seines Gewichtes an Stärkemehl zu verflüssigen; es vermag ferner mindestens die 10,000fache Gewichtsmenge Stärkemehl vollständig und leicht in Zucker umzuwandeln. Diese Resultate sind sehr verschieden von den mit dem Diastas erzielten Ergebnissen, wonach dasselbe 2000fache seines Gewichtes an Stärkemehl umzuwandeln vermag. (Dieses Umwandlungsvermögen ist, so weit es die Umsetzung des Stärkemehls in Zucker betrifft, nicht genau bestimmt worden; Guérin, welcher dasselbe mit Hilfe des Gährungsprocesses zu messen versuchte, musste 0,07 Diastase anwenden, um das Stärkemehl vollständig in Zucker umzuwandeln.) Andererseits war bisher der Fehler in Bezug auf das Malz weit grösser, indem behauptet wurde, dass dasselbe nur 1 bis 2 Tausendtheile wirksamer Substanz enthalte, während es unseren Untersuchungen zu Folge ungefähr 1 Proc. davon enthält. Nehmen wir nun diesen Gehalt zu 1 Tausendtheil an, so wäre das Malz, im Vergleiche mit Diastase, nur das 2fache, und wenn wir 2 Tausendtheile annehmen, höchstens das 4fache seines Gewichtes an Stärkemehl umzuwandeln im Stande, und dies entspricht genau dem in der Fabrikpraxis erzielten Resultate.

Den obigen Zahlenangaben zu Folge vermag das Malz nach des Verf.'s Beobachtungen das 1000- bis 2000fache seines Gewichtes an Stärkemehl zu verflüssigen und die 100fache Gewichtsmenge zu saccharificiren, nämlich unter den oben besprochenen, bisher nicht erkannten Bedingungen, unter denen man vom Malze und vom Maltin, sowol als Verflüssigungs- wie als Saccharificirungsmittel, den grösstmöglichen Nutzen ziehen kann.

3) Der wirksame Bestandtheil des Malzes ist wesentlich stickstoffhaltig und folglich eiweissartiger Natur; er besitzt ein starkes Linksdrehungsvermögen und wird durch Wärme und andere Agentien sehr verändert, indem er durch dieselben allem Anschein nach in eine in Wasser unlösliche und gleichzeitig wirksame Substanz umgewandelt

wird. Uebrigens scheint diese Substanz in allen Körpern, in denen sie zugegeben ist, so in den Cerealien, in mehreren natürlichen Wässern etc., stets dieselbe zu sein und dieselbe chemische Constitution zu besitzen.

4) Das Maltin wird aus den Flüssigkeiten, in denen es vorhanden ist, durch gewöhnlichen Alkohol von 87 bis 90 Volumprocenten niedergeschlagen; ebenso durch Gerbsäure, womit es ein wirkliches Salz bildet, welches ungeachtet seiner Unlöslichkeit auf Stärkekleister bei höherer Temperatur sehr kräftig einwirkt, was darauf hindeutet, dass das gerbsaure Maltin im Stärkekleister in der Wärme löslich sein muss.

5) Da das Malz 1 Proc. Maltin enthält, also 100 Mal mehr als zur Verflüssigung und Saccharificirung des im Malze enthaltenen Stärkemehls erforderlich ist, so kann man mit Benutzung der im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen aus dem Malze eine bedeutende Quantität wirksamer Substanzen extrahiren, welche gewöhnlich verloren geht, nach ihrer Abscheidung aber in der Industrie nutzbringende Verwerthung finden wird.

6) Stärkemehl, sowie Getreide und andere stärkemehlhaltige Substanzen können mit einer Quantität Malz, welche höchstens $\frac{1}{100}$ der Gewichtsmenge des zu verabreichenden Stärkemehls beträgt, oder mit einer äquivalenten Menge seines Aufgusses oder seines vorher extrahirten und getrockneten wirksamen Bestandtheils (Maltin) saccharificirt werden. Dies lässt sich leicht dadurch erreichen, dass man die stärkemehlhaltige Substanz bei $+70^{\circ}\text{C.}$ mit mindestens ihrer 15fachen Gewichtsmenge Wasser im Kleister verwandelt und dann das Malz bei der Temperatur von $+50^{\circ}$, oder darunter, zusetzt.

7) Das Maltin lässt sich in Branntweinbrennereien und Bierbrauereien mit geringen Kosten durch das nachstehende Verfahren darstellen. Man müsste zunächst das Malz in einem Braubottich bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höchstens 80°C. mit der 4—5fachen Wassermenge durcharbeiten und die klar gewordene Flüssigkeit nach einstündigem Stehenlassen abziehen; dann müsste man diese Maceration mit derselben Wassermenge wiederholen und die Flüssigkeit nach Verlauf von etwa einer halben Stunde abzapfen. Die auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeiten müssten in besondere Gefäße gebracht und in denselben mit Aufgüssen von Lohe, Sumach oder anderen Adstringentien behandelt werden; nach gehörig langem Absetzenlassen müsste man die Niederschläge in Säcke aus dicht gewebter Leinwand füllen und in einer Hebelpresse einem kräftigen, aber langsam gesteigerten Drucke unterwerfen, ganz wie Presshefe, worauf das Produkt bei niedriger Temperatur zu trocknen wäre. Den im Bottich bleibenden Rückstand müsste man mit Wasser von 65 bis 66°C. behandeln, um das

in ihm enthaltene Stärkmehl zu verwerthen; auf diese Weise würde man für die Branntweinbrennereien, die Brauereien oder die Stärkezuckerfabrikation sehr geeignete Auszüge mit genügendem Maltin-gehalt erhalten. Uebrigens könnte man auch das Malz direct mit siedendem Wasser behandeln, so dass das Stärkmehl bei ungefähr 70° C. in Kleister umgewandelt würde; dann müsste die Temperatur sofort durch Zusatz von kaltem Wasser auf 50° erniedrigt werden; hierauf müsste 1 Proc. Malz in Form von feinem Mehle oder $\frac{1}{10000}$ Maltin zugesetzt und nun auf gewöhnliche Weise weiter verfahren werden. Wollte man das Maltin mit Hilfe von Alkohol gewinnen, so müsste zum Einteigen des Malzes weniger Wasser genommen werden; dann müsste man wiederholt auspressen, die abgelaufene Flüssigkeit durch dicht gewebte Leinwand oder durch Taylor'sche Filter filtriren, hierauf mit 3 Raumtheilen Alkohol von 90 Volumprocenten behandeln, um das Maltin niederschlagen, und schliesslich letzteres trocknen. Aus der alkoholhaltigen Flüssigkeit könnte der Alkohol abdestillirt, und die zuckerhaltigen Rückstände könnten in Gährung versetzt werden, damit dadurch der unvermeidliche Verlust an Alkohol wieder ausgeglichen werde. Selbstverständlich wäre die letztere der vorgeschlagenen Methoden nur für Branntwein- und Spiritusfabriken zu empfehlen.

W. Schultze¹⁾ hat Untersuchungen angestellt über die Milchsäuregährung der Maische, als deren Ursache er die Milchsäurehefe von Pasteur²⁾ bezeichnet. In 60 milchsäuren Maischen, welche Schultze mikroskopisch untersuchte, fand er diese Hefe vor. Sie gelangt, wie durch Versuche nachgewiesen wird, nicht blos mit dem Staube der Luft in die Maische, sondern schon mit dem den Getreidekörnern anhaftenden Staube. Hieraus erklären sich manche über die Milchsäuregährung der Maische gemachte Wahrnehmungen, so z. B., dass die frische süsse Maische durch Maischreste in den Bottichen sowie durch eine übermässig sauer gewordene Anstell-Hefenmaische in Säuerung versetzt wird; solche Maischreste und Anstell-Hefenmaische enthalten die Milchsäurehefezellen zu Myriaden. Gegenwart der Malz- und Getreidehülsen oder Zusatz von Milch oder Molken zu den Maischen begünstigt nach Balling die Säurebildung in den Maischen, weil mit diesen Milchsäurehefe zugeführt wird. Dass durch langsame Abkühlung der Maische auf dem Kühlschiffe die Säuerung begünstigt wird, ist erklärlich, weil in die Maische aus der Atmosphäre um so mehr Pilzsporen fallen werden, je länger die noch

1) W. Schultze, Dingl. Journ. CXG p. 141; Chem. Centralbl. 1868 p. 1032.

2) Jahresbericht 1864 p. 433.

dazu grosse Oberfläche der Luft ausgesetzt ist. Es lässt sich so auch verstehen, warum die Säuerung in den Maischen unvermeidlich ist (Trommer); sie findet vor und während der alkoholischen Gährung statt, wie man sich durch die mikroskopische Untersuchung der Maische überzeugen kann. Hallier hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Auftreten gewisser Gährungen nicht bloss von der Gegenwart der dazu erforderlichen Substanzen, sondern auch von dem gegenseitigen Verhältnisse derselben abhängt; die Milch, welche so leicht in die Milchsäuregährung geräth, enthält Milchzucker und Eiweisskörper in etwa gleichem Verhältnisse. Die Getreidemaichen, welche meist aus 2 oder 3 Gewichtstheilen Roggen und 1 Theil Malz bereitet werden, bieten aber erfahrungsgemäss ein der Milchsäuregährung ungünstiges Verhältniss zwischen Zucker und Proteinsubstanz dar, noch mehr ist dies bei der Kartoffelmaische der Fall. Je mehr man aber Roggen zu der Maische verwendet, desto leichter geht sie in die Milchsäuregährung ein; eine Maische, welche auf 5 Thle. Malz 2 Thle. Roggen enthält, kann eine viel längere Säuerungsperiode vertragen, als eine mit gleichen Theilen Roggen und Malz. Daraus erklärt sich auch, dass eine Maische, die das höchst mögliche Quantum Roggen enthält, nach Zusatz von viel Zucker und Wasser nur in schwache Milchsäuregährung geräth, durch einen weiteren Zusatz von Proteinsubstanz aber weder die Alkohol-, noch die Milchsäuregährung erleidet, sondern in Fäulniss übergeht. Nach Versuchen von Schultze entwickelt sich die Milchsäurehefe schnell und kräftig bei einer Temperatur zwischen 20 und 40° R., die für ihre Entwicklung günstigste Temperatur liegt zwischen 20 und 35° R. Erhält man Maische selbst 8 Stunden lang bei 48—53° R., so ist keine Bildung von Milchsäurehefe nachweisbar, unter 20° R. wird sie immer mehr verzögert, bei 8° R. ist sie sehr langsam, bei 0—10° R. findet sie gar nicht statt. Es erklärt sich hieraus, warum die Getreidemaichen im Sommer reicher an Säure sind als im Winter; das Streben nach rascher Abkühlung der Maische auf dem Kühlschiffe ist daher ein durchaus gerechtfertigtes. Nach zahlreichen Erfahrungen geht die Milchsäurebildung in neutralen Flüssigkeiten lebhafter vor sich, als in sauren; durch einen grossen Säuregrad wird der Milchsäuregährung eine Grenze gesetzt. Dies ist auch bei der Maische der Fall; mit kohlensaurem Kalke oder Soda neutralisirte Maische liefert mehr Säure, als die gewöhnliche Maische. — Verdünnte Maischen säuren schneller als concentrirte. Auch das sog. freiwillige Aufgähren der Hefenmaische während der Säuerungsperiode rührt, wie die mikroskopische und acidimetrische Untersuchung ergibt, von der Milchsäuregährung her, und dass das freiwillige Aufgähren nichts weiter ist, als eine Milchsäuregährung, welche das gewöhnliche Maass überschreitet. Die freiwillig gegohrene Hefenmaische

enthält mehr Hefezellen und mehr Säure als die gewöhnliche, und das Aufschäumen derselben hängt zusammen mit der Entwicklung von Wasserstoff und Kohlensäure bei der Milchsäuregährung, die bei der gewöhnlichen Gährung in der Flüssigkeit gelöst bleiben können. In den Fällen, in welchen Schultze die freiwillige Gährung eintreten sah, hatte das zur Hefenmaische verwandte Darrmalz lange Zeit auf Speichern gelagert und war sehr staubig geworden; die Erscheinung trat dagegen nicht ein, sobald frisches oder erst kurze Zeit gelagertes Darrmalz angewendet wurde. Auch Schwarzwälder hat entsprechende Wahrnehmungen (mit altem Malze) gemacht. Ein Darrmalz, welches bei der Reinigung im Grossen 2,4 Proc. Staub gab und das, mit dem Staube, die freiwillige Gährung veranlasste, that dies nicht mehr, als es mit einer kräftigen Entstaubungsmaschine behandelt worden war.

Es blieb noch zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Alkoholgährung durch die Milchsäuregährung beeinflusst werde. Nach Anthon verläuft die Alkoholgährung in zwei Akten; zuerst bildet sich Hefe und die in Bildung begriffene Hefe erzeugt keinen Alkohol; erst die im Absterben begriffene Hefe zerlegt den Zucker in Alkohol und Kohlensäure. Schultze erörtert daher den Einfluss der Milchsäurehefebildung und der Milchsäure auf die Bildung der Alkoholhefe sowol als auf ihre Wirkung. Da die Nahrungsmittel der Alkoholhefe, wie Schultze annimmt, Proteinverbindungen, Zucker und Phosphate sind, dieselben also wie die der Milchsäurehefe, so muss auch durch die Bildung von Milchsäure, weil diese die Nahrungsmittel der Alkoholhefe aufzehrt, die Bildung dieser verringert werden. Ein Versuch ergab ferner, dass sich in süsser Getreidemaische mit 2 Proc. Milchsäure Alkoholhefe nicht entwickelte und keine Alkoholgährung vor sich ging. Kleinere Mengen Milchsäure werden also die Neubildung der Alkoholhefe erschweren. Damit stimmen die Erfahrungen über die Hefebildung im Grossen überein. Je mehr man dabei die Milchsäuregährung zu beschränken im Stande ist, desto schneller entwickelt sich die Alkoholhefe und desto grösser sind die Erträge an Presshefe. Die günstigste Ausbeute ist nach Schultze 12,5—13,3 Proc. der Schrotmischung, in der Regel 10,6—11,3 Proc. In einer ungarischen Presshefenfabrik, in welcher man die Maische erst eine 18stündige Milchgährung durchmachen lässt, erzielt man blos 4—5 $\frac{1}{2}$, höchstens 7 $\frac{1}{2}$ Proc. Bekannt ist ferner, dass diejenigen Hauptmaischen, welche mit Kunsthefe in Gährung versetzt werden, die in freiwilliges Aufgähren gerathen war, nur wenig (Spiritus und) Presshefe liefern. Es ist daher ein Irrthum, wenn man die Milchsäure zur Erzeugung von Alkoholhefe, weil sie Kleber in Lösung bringt, für nöthig erachtet; auch die blosser Vermehrung des Stick-

stoffgehalts der Maische macht sie nicht zur Erzeugung von Alkoholhefe, wol aber zu der von Milchsäurehefe günstiger. Andererseits darf man auch nicht glauben, dass die Hefebildung befördert werde, wenn man die Maische neutral hält (jede Maische reagirt, durch Phosphorsäure, sauer); der Versuch zeigt vielmehr, dass in Maische, welche durch kohlensauen Kalk neutral gehalten wird, die Bildung der Alkoholhefe bedeutend geringer ist. Der Niederschlag, welcher entsteht, wenn man frische klare Maische mit Ammoniak neutralisirt, enthält nämlich Kalk- und Magnesiaphosphat sowie stickstoffhaltige Substanz, also Nahrungsmittel der Hefe, und wenn diese durch Neutralisiren aus der Lösung entfernt werden, kann die Hefebildung nicht normal vor sich gehen. Die zur Hefeerzeugung erforderlichen Rohstoffe (Roggen, Malz, Mais) bringen schon das Lösungsmittel für die stickstoffhaltige Substanz und die Erdphosphate, nämlich Phosphorsäure, mit.

Ueberall also, wo sich in der Maische Milchsäure bildet, entsteht weniger Alkohol; die Milchsäurehefe verbraucht Nahrungsmaterial der Alkoholhefe zu ihrer Entwicklung und verwandelt einen Theil des Zuckers in Milchsäure. Wird freiwillig aufgegohrne Hefenmaische zum Anstellen verwendet, so fällt der Alkoholtrug nothwendig geringer aus, indem die entstandene Milchsäure die Hefenbildung nicht nur erschwert, sondern auch die Alkoholbildung verzögert, wie denn überhaupt alle übrigen Säuren der Alkoholgährung hinderlich sind, wie es für die Weinsäure schon im Jahre 1859 von Anthon¹⁾ constatirt worden ist.

Ueber die Entstehung von salpetriger Säure bei der Gährung des Rübensaftes liegt eine Anzahl von Arbeiten aus dem Jahre 1868 vor.

Nach den Erfahrungen von Reiset²⁾ tritt der Unfall, dass sich während der Gährung des Rübensaftes salpetrige Säure entwickelt, fast immer ein, wenn der zuckerhaltige Saft keine gehörige Menge freier Säure mehr enthält. Die Gährung wird träge, es entwickelt sich viel salpetrige Säure in den Bottichen und dann hört die Gährung ganz auf und tritt auch nicht wieder ein, mag man noch so viel frische Hefe zusetzen; die Milchsäuregährung, die nun einsetzt, gewinnt bald die Oberhand; Reiset sah dabei den Gehalt des Rübensaftes an freier Säure schnell von 2 auf 8—10 Grm. steigen. Reiset hat ermittelt, dass die Alkohol-Gährung ungestört von Statten geht, wenn

1) Jahresbericht 1859 p. 378.

2) J. Reiset, Compt. rend. LXVI p. 177; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 55; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 224; Dingl. Journ. CXC p. 480; Chem. Centralbl. 1868 p. 939; Polyt. Centralbl. 1868 p. 927; Polyt. Notizbl. 1868 p. 360.

der frische Saft im Liter soviel freie Säure enthält, als 8 Grm. Schwefelsäuremonohydrat entspricht. In einer gut eingerichteten Brennerei muss also mit dem Zusatz der Schwefelsäure ganz methodisch verfahren werden; man darf sie nicht als ein Universalhülfsmittel gegen alle Unfälle beim Branntweimbrennen betrachten und darf sie nicht in beliebiger Menge zusetzen. Unter den Basen, welche der normale Rübensaft enthält, reicht das Ammoniak schon fast ganz hin, um die zugesetzte Schwefelsäure zu neutralisiren. Reiset hat dasselbe nach dem Verfahren von Boussingault bestimmt. Es wurden 30—50 Kubikcentim. Rübensaft in den Destillationsapparat gebracht, der einen Liter ganz reines destillirtes Wasser enthielt, dann 5 Kubikcentimeter Kalilauge von 40° hinzugegossen, zweimal 200 Kubikcentim. abdestillirt und in diesen das Ammoniak mit Schwefelsäure titirt. Auf diese Weise wurden im Liter 0,441—0,775 Grm. H_3N , im Mittel aus 6 Bestimmungen 0,634 Grm. gefunden. Der Gehalt an Ammoniak ist nach der Art der Rüben und nach der Art des Düngers verschieden. Der Gehalt des Ammoniaks in dem Essig, welcher nach dem Verfahren von Champoussin zu neuen Rübenmacerationen dient, beträgt im Liter 0,485 H_3N , also nahezu so viel als die der Maceration unterworfenen Rüben. Man hat oft den Versuch gemacht, die Bildung der salpetrigen Säure aus einer Zersetzung der im Rübensafte enthaltenen salpetersauren Salze abzuleiten. Doch liesse sich dann nicht erklären, dass Zusatz von Schwefelsäure dieser Bildung fast unfehlbar vorbeugt. Reiset ist daher der Ansicht, dass die salpetrige Säure durch Oxydation des Ammoniaks entsteht, wenn dieses nur an eine schwache Säure gebunden ist. In den drei Jahren, seit welchen Reiset den Schwefelsäurezusatz nach dem Gehalte des Saftes an Ammoniak einrichtete, ist bei den Gärungen salpetrige Säure nur ausnahmsweise aufgetreten. Leplay und Cuisinier¹⁾ sind der Ansicht, dass das Ammoniak, welches sich beim Kochen von Rübensaft mit kaustischem Alkali entwickelt, von der Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen herrührt und berechnen, dass eine Zuckerfabrik, welche täglich 1000 Hektoliter Rübensaft verarbeitet, bis gegen 300 Kilogr. schwefelsaures Ammoniak darstellen könnte; diese Angaben entsprechen einem Gehalte des Saftes von 0,770 Grm. H_3N im Liter. Es wäre wünschenswerth, dass die genannten Autoren, wie sie in Aussicht gestellt haben, einen Apparat construirten, durch welchen man beim Verdunsten des Rübensaftes das Ammoniak aufzufangen im Stande wäre.

Schlösing²⁾ ist über den Ursprung der salpetrigen Säure

1) Jahresbericht 1865 p. 472.

2) Compt. rend. LXVI p. 177.

anderer Ansicht; er leitet sie von einer Reduktion der salpetersauren Salze ab und führt zu seinen Gunsten an, dass Pasteur seine Auffassung der Sache bestätigt habe. Ch. Rey am Laboratorium der Ecole des Tabacs hatte beobachtet, dass Saft von Tabak, wenn er in verschlossenem Gefäße der Gährung überlassen wird, Stickoxyd entwickelt; dasselbe trat gleichzeitig mit Kohlensäure auf und seine Menge war nach der Art des Tabaks verschieden. Schlösing wiederholte den Versuch, bestimmte aber, nach seiner Methode, den Gehalt der Flüssigkeit an Salpetersäure vor und nach der Gährung und fand, dass sich die Nitate während der Gährung zersetzen, und zwar so schnell, dass man täglich eine Abnahme von Salpetersäure nachweisen kann. Absorbirt man aus den sich während der Gährung entwickelnden Gasen die Kohlensäure, so bleibt ein Rückstand, der Stickoxydul enthält. Dagegen tritt dieses Gas nicht auf, wenn die Flüssigkeit keine Nitate enthält, entweder gleich von vornherein, oder nachdem sie zersetzt sind. Gehalt an Nitraten und Auftreten von Stickoxydul stehen also in Abhängigkeit von einander.

Schlösing hat solche Versuche auch noch mit anderen Substanzen angestellt. Zu Harn, der sich zu zersetzen anfang, wurde Salpeter gesetzt; in den sich entwickelnden Gasen war Stickoxydul und Stickoxyd enthalten. — Zuckerlösung wurde in zwei grossen Gefässen mit Käse in Milchsäuregährung versetzt, und der einen Kalisalpeter hinzugefügt. Während der Gährung wurde den Flüssigkeiten durch Rohre, welche in diese eintauchten, doppeltkohlensaures Natron hinzugefügt. Das Gas, welches sich aus der salpeterfreien Flüssigkeit entwickelte, bestand wie gewöhnlich aus Kohlensäure und Wasserstoff, das aus der anderen Flüssigkeit aus Kohlensäure, Stickstoff, Stickoxydul und Stickoxyd und enthielt keinen Wasserstoff. Aehnlich verhielten sich frische Krautblätter und Wurzeln bei Eintritt der Fäulniss. — Es kann darnach kaum zweifelhaft erscheinen, dass die bei der Fäulniss (und der Alkoholgährung) auftretenden Dämpfe von zersetzten Nitraten stammen. Es hat sich aber weiter ergeben, dass die Zersetzung der Nitate niemals stattfand, wenn die Flüssigkeiten sauer reagirten: sobald sie jedoch neutral oder alkalisch wurden, trat die Zersetzung so lebhaft ein, dass das zugesetzte salpetersaure Salz in einigen Tagen verschwunden war. In Tabaksbrühe z. B. blieben die Nitate der Menge nach unverändert, bis diese, entweder durch theilweise Zerstörung der organischen Säuren oder durch Bildung von Ammoniak, alkalisch wurde, und dann nahmen sie stetig ab. Wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure eben nur angesäuert, so blieb die Menge der Nitate wieder constant, bis abermals zum Eintritt der alkalischen Reaktion. Wurde ebensolche Tabaksbrühe durch täglichen Zusatz von etwas Essigsäure constant sauer gehalten, so erlitten die salpeter-

sauren Salze bei zweimonatlicher Dauer des Versuchs nicht die geringste Veränderung, obwol die Zersetzung der organischen Substanz unverkennbar war. Diese Erscheinungen lassen sich leicht erklären, wenn man bedenkt, dass die Fäulniss gewöhnlich in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten eintritt und dass in Fäulniss begriffene organische Substanzen ausserordentlich stark reduciren. Unter denselben Verhältnissen, unter denen Sulphate in Sulphüre umgewandelt werden, werden sicher auch salpetersaure Salze zersetzt. Schlösing will indess nicht behaupten, dass diese Reduktion nur in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten stattfindet, sondern nur, dass die Nitate in Berührung mit reducirenden Substanzen in *statu nascendi* zersetzt werden und dass die Bildung solcher Substanzen in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten ausserordentlich leicht vor sich geht.

Diese Ansicht stimmt völlig mit dem guten Erfolge überein, welchen der Zusatz von Schwefelsäure bei der Alkoholgährung des Rübensaftes ausübt; derselbe schadet der Alkoholgährung nicht, und beeinträchtigt solche Gährungen, die in nicht sauren Flüssigkeiten stattfinden, namentlich die Milchsäuregährung. Das Auftreten jener Dämpfe zeigt an, dass Substanzen aufgetreten sind, welche die Salpetersäure zu reduciren vermögen, und das sich des Rübensaftes andere Gährungen als die Alkoholgährung bemächtigt haben.

Nach Dubrunfaut ist die Salpetersäure-Gährung zuerst von Tilloy in Dijon beobachtet worden, der sie bei der Gährung von Melassen auftreten sah und dem Gehalte derselben an salpetersaurem Kali zuschrieb; er gab an, dass er sie durch Kochen der Melassen mit überschüssiger Schwefelsäure verhindert habe. Dubrunfaut selbst, welcher sich mit dem Gegenstande schon 1836 beschäftigte, fand, dass diese Gährung immer mit einer ungenügenden Anwendung von Hefe zusammenfiel; ferner dass sie im Sommer aufträte, also zu einer Zeit, wo die Hefe selten, schlecht und theuer ist. Man kann diese abnorme Gährung daher durch Anwendung einer hinreichenden Menge guter Hefe umgehen. Dieselbe beruht auf einer Reduktion der Nitate und diese findet statt, wenn die Flüssigkeit in die Milchsäuregährung geräth. Untersalpetersäure wird dabei nicht unmittelbar erzeugt, sondern Stickoxyd, das sich an der Luft oxydirt. Die Untersalpetersäure wirkt auf das Ferment ein, und die Alkoholgährung kann nur dann wiederbeginnen, wenn die Untersalpetersäure entfernt worden ist. Der Zusatz der Schwefelsäure wirkt dadurch vorthellhaft, dass er die Flüssigkeit für die Entwicklung der Hefe günstig macht.

Béchamp kann zwar für die Ansicht von Reiset, dass die salpetrige Säure durch Oxydation des Ammoniaks gebildet wird, keine Thatsachen aufführen, hält sie aber für möglich. Dumas hat bekanntlich eine salpetrigsaure Gährung angenommen und Béchamp

hat überall in der Natur die Salpeterefflorescenzen von Gährungspilzen begleitet gesehen. Für die Ansicht von Schlösing kann er jedoch eine Beobachtung anführen. Eine Lösung von 100 Grm. Zucker und 20 Grm. Kalisalpeter in zwei Liter Wasser schimmelte, nachdem ihr 0,7 Grm. phosphorsaurer Kalk zugesetzt worden war, und wurde alkalisch; die Lösung enthielt intervertirten Zucker; erst nachdem sie von der Luft abgesperrt worden war, nahm sie saure Reaktion an. Nach nicht ganz 3 Monaten fand sich in der Flüssigkeit etwa 1 Grm. Alkohol, ferner Essigsäure und Buttersäure (entsprechend 18 Grm. Natronsaltz), Milchsäure (entsprechend 10 Grm. krystallisiertem Kalksalz) und 0,57 Grm. Ammoniak. Die Bildung von Ammoniak fand auch in anderen Versuchen statt, wenn die Flüssigkeit nicht sauer wurde; Alkohol und Essigsäure treten immer auf, Milchsäure und Buttersäure nicht immer. Sauer wurde die Flüssigkeit bei Abschluss der Luft. — Nicht die Fäulnisprodukte sind es, welche die Salpetersäure reduciren, sondern die Fäulnisfermente; von solchen Organismen völlig freie Substanzen reduciren nicht. Dasselbe gilt von der Reduktion der Sulphate zu Schwefelwasserstoff, z. B. in Mineralwässern; auch diese wird von Fermenten bewirkt und zwar blos bei Luftabschluss (in verschlossenen Flaschen), wenn den niederen Organismen die nöthige atmosphärische Luft fehlt.

M. Hatschek¹⁾ (in Pesth) beschreibt einen Apparat zur Darstellung der schwefligen Säure für die Spiritusfabrikation. Die Anwendung der schwefligen Säure bei der Spiritusfabrikation, welche 1862 von L. und A. Fleischmann eingeführt wurde, bietet verschiedene Vortheile dar. Durch längeres Einweichen der stärkeemehlhaltigen Vegetabilien in schwefligsaurem Wasser werden die das Stärkemehl einschliessenden Häute gelockert und theilweise gelöst, so dass verhältnissmässig eine grössere Menge Stärke zur Verwendung gelangt. Ausserdem wird durch die schweflige Säure das Getreideöl zersetzt, welches die Gährung erschwert, und so das Auftreten des Fuselöls verhindert. Die Maische vergährt nicht blos schneller als gewöhnlich, sondern auch vollständig (bis auf 0° des Saccharometers) und geräth nicht, wie besonders in der heissen Jahreszeit der Fall ist, auf Kosten der Ausbeute an Alkohol in Essig- und Milchsäuregährung. Die Steigerung der Ausbeute nach der Fleischmann'schen Methode betrug bei der Verarbeitung von Mais 20—24 Proc. gegen die frühere, bei Halmfrüchten 12—15 Proc., bei Kartoffeln 10—12 Proc. Die Fleischmann'sche Methode ist daher in zahlreichen Fabriken und nahezu allgemein in Ungarn und Sieben-

1) M. Hatschek, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 246; Polyt. Centralblatt 1868 p. 887; Chem. Centralbl. 1868 p. 990.

bürgen, in Russland, den Donaufürstenthümern und seit 1864 auch in England und Nordamerika eingeführt.

Die erforderliche schweflige Säure wurde bisher allgemein durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Holzkohle in Retorten entwickelt und das Gas durch Bleirohre in Wasser geleitet. Verf. hat nun einen Apparat construirt und patentirt erhalten, in welchem die schweflige Säure durch Verbrennen von Schwefel in atmosphärischer Luft reiner, schneller und billiger erhalten wird. Der Apparat besteht aus einem Ofen aus Gusseisen, Blech, Thon oder Mauerwerk, mit einem besonderen Verbrennungsraume für Kleinholz oder Kohlen, mit dazu gehörigem Roste u. s. w.; an der einen Seite des Ofens befindet sich eine getrennte Rauchkammer mit einem Rohre, durch welches die Verbrennungsgase abgeführt werden. Ueber dem Verbrennungsraume befindet sich ein vollständig gesonderter Raum zum Verbrennen des Schwefels, der in Mengen von $1—1\frac{1}{2}$ Pfd. in einer Schale in denselben gestellt wird; an dem Verbrennungsraume befindet sich ein Thürchen, durch welches die atmosphärische Luft von aussen Zutritt hat und durch welches auch der Schwefel eingetragen werden kann. Zunächst bringt man den Schwefel durch ein lebhaftes Feuer zum Schmelzen, und zündet ihn dann an, wenn er sich nicht schon von selbst entzündet. Die entwickelte schweflige Säure gelangt zunächst in eine Kammer, in welcher aufrechtstehende Bleche dem Gase den Durchgang erschweren, und die den Zweck haben, mit fortgerissene Schwefeltheilchen aufzufangen; von dieser Kammer lässt sich eine Wand wegnehmen und so der condensirte Schwefel wieder entfernen. Aus der Kammer gelangt das Gas in eine Colonne, in welche von oben aus einem Behälter durch eine Brause Wasser einströmt, das unterwegs noch auf eine Anzahl siebförmig gelochte Platten oder auf Drahtnetze trifft, so dass es als Regen herabfällt. Dieses Wasser, welches die schweflige Säure absorbirt, sammelt sich am Boden der Colonne an und findet durch ein nach oben gekrümmtes Rohr seinen Abfluss. Der Stickstoff, der bei der Verbrennung übrig bleibt, entweicht durch ein Rohr am oberen Ende der Colonne; zur Herstellung eines kräftigen Zugs ist dieses Rohr mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben. Die Colonne kann aus Gusseisen, Thon oder Holz bestehen, die gelochten Platten und die Brause aus Weissblech. Die übrigen, aus Eisen gefertigten Bestandtheile des Apparats müssen durch einen Kitt aus geschlämmtem Thon, reinen Eisenfeilspänen und Essig vor der Zerstörung gesichert werden. Auf 100 Pfd. Mais werden 2—3 Loth, höchstens 4 Loth Schwefel angewendet, auf 100 Pfd. Korn $1\frac{1}{2}—2$ Loth; mit der hieraus erzeugten schwefligen Säure werden 36—40 (Wiener) Maass Wasser imprägnirt und zwar lässt man während der Verbrennung des Schwefels nicht alles Wasser durch die Colonne

laufen, sondern nur etwa $\frac{4}{5}$, den Rest benutzt man zum Nachspülen. Das Maisschrot weicht man 20—24 St., das Kornschrot 8—12 St. ein. Bei Verwendung von Kartoffeln wird nur zum Einteigen des Malzes und zum Maischen der gequetschten Kartoffeln schweflige Säure enthaltendes Wasser verwendet, und zwar enthält von demselben der Eimer (= 40 Maass = 56,6 Liter) das Glas aus 3—4 Loth Schwefel. Das Einweichen geschieht in einem Bottich, der mit einem Deckel gut verschlossen werden kann. Das Einweichen wird in der gewöhnlichen Weise vorgenommen, beim Mais darf die Maische aber nur bis auf 64° R. erwärmt werden, um eine vollkommene Kleisterbildung zu erlangen. Auf dem Kühlschiffe wird jedem Eimer Maische (jeder Art) noch $\frac{1}{2}$ Maass Gaswasser (von circa 3 Loth Schwefel per Eimer) zugesetzt, wodurch die Bildung der Essigsäure sicher verhütet wird. Je älter und härter das Getreide ist, und je mehr Mineralstoffe das zum Brennen verwendete Wasser enthält, desto mehr schweflige Säure muss das Gaswasser enthalten; es soll aber nicht stärker sein, als es die vollkommene Einwirkung auf das Schrot erfordert, weil sonst der Spiritus nach schwefliger Säure schmeckt und riecht.

C. Siemens¹⁾ (in Hohenheim) macht Mittheilungen über die von ihm construirten Destillirapparate²⁾. Ihre Zusammensetzung ist eine verschiedene, je nach dem Quantum des damit zu verarbeitenden Materiales oder nach der Ausdehnung des Betriebes. Für kleinere Brennereien bis zur täglichen, d. h. 12—14stündigen Verarbeitung von 20—30 Ctr. Kartoffeln oder einer entsprechenden Menge Getreide und anderer Materialien, aus welchen direkt Branntwein von 50 Proc. Tr. zu gewinnen ist, besteht der Apparat aus einem Holzgefässe, worin durch Gussböden statt der Holzböden eine Destillirblase und ein Vorwärmer, der zugleich auch als zweite Blase dienen kann, in einem und demselben Gefässe hergestellt sind. Auf dem oberen Boden dieses Gefässes steht eine kupferne Rectificationssäule und auf dieser ein Dephlegmator, daneben eine Kühlvorrichtung. Ein solcher einfacher Apparat kostet gegen 400 Thaler. Grössere Apparate zur täglichen Verarbeitung bis zu 80 Ctr. Kartoffeln zur Gewinnung eines Rohsprits von 85 Proc. Tr. bestehen gleichfalls aus einem gemeinschaftlichen Holzgefässe mit Gussböden für 2 Maischblasen und Vorwärmer, einer Rectificationssäule und 2 Dephlegmatoren nebst Kühler. Die Kosten dieser Rohsprit-Apparate betragen für das Maximum der angegebenen Grösse 1000 Thaler. Für ausgedehntere Betriebe

1) C. Siemens, Württemberg. Wochenblatt für Land- und Forstwirtschaft 1868 No. 17; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 423; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1053; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 463.

2) Jahresbericht 1865 p. 527.

werden die Blasen einzeln neben einander gestellt und die Rectifications- und Dephlegmir-Vorrichtungen mit dem gemeinschaftlichen Vorwärmer verbunden. Die Herstellungskosten steigen lange nicht im Verhältniss ihrer grösseren Leistung. Ausser diesen Apparaten mit periodischer Füllung werden auch auf Verlangen solche für continuirliche Destillation hergestellt, deren Construction ein Ablagern fester Maischtheile, also auch ein Verstopfen in der Destillation sicher verhütet, so dass eine Reinigung der Apparate während der Brennperiode nicht nöthig wird. Feinsprit-Apparate werden in allen Grössen geliefert und die Gewinnung von 80 Proc. der Blasenfüllung als Feinsprit von 95—96 Proc. garantirt. Die Einfachheit dieser Apparate ohne alle Sicherheitsventile, ohne Druck in der Rectificationssäule und ohne die Nothwendigkeit von Dampfautomaten oder Regulatoren, wie sie die Savalle'schen Apparate nöthig machen, vermindert nicht nur den Verlust an Alkohol, sondern macht es auch möglich, dieselben bei grosser Solidität billig herzustellen. Für 2000 Thaler ist ein solcher Apparat gefertigt, womit in der Stunde 50 Berl. Quart Feinsprit von 85 Proc. Tr. gewonnen werden; ein grösserer für 4000 Thaler liefert in der Stunde 150 Berl. Quart von gleicher Stärke. Die Apparate bestehen aus einer Doppelblase von Eisenblech mit kupferner Heizschlange, einer kupfernen Rectificationssäule, drei Dephlegmatoren und einer geschlossenen Kühlechlange.

Das wesentlich Neue der patentirten Einrichtung besteht:

1) in der Art der Zusammensetzung oder Verbindung der Holz- und Metalltheile der Blasen für die Rohsprit-Apparate, wodurch diese eine Dauer erhalten, die der Dauer der reinen Metallblasen mindestens gleich steht. Es hat sich dies bereits durch eine mehr als 10jährige Erfahrung erwiesen. Die Verbindungsweise der Böden mit dem Holze gestattet ein wiederholtes Nachbinden der Gefässe, was bei dem mit der Zeit unvermeidlichen Schwinden des Holzes nöthig werden wird, bei der bisherigen Verbindungsweise solcher Gefässe aber nur in sehr beschränktem Grade möglich wurde. Durch die Anwendung von Metallböden wird es andererseits möglich, alle Verbindungen der Gefässe stets dicht zu erhalten; 2) in der für die Ausdehnung des Betriebes passenden Zusammenstellung der einzelnen Apparattheile, wodurch der Fehler unserer meisten Destillirapparate beseitigt wird, die in ihrer Zusammensetzung trotz einer grösseren oder geringeren Betriebsausdehnung sich gleich bleiben und deshalb nur selten ihrem Zwecke vollständig entsprechen; 3) in der Art der Dampfvertheilung in den Blasen zur schnelleren Entgeistung oder Abtrieb der Maische. Eine nähere Untersuchung zeigt, dass bei der bisher üblichen Dampfzuleitung ein grosser Theil der Heizrämpfe ohne Mittheilung oder Verlust ihrer Wärme aus der Maische wieder entweicht, wodurch der Abtrieb ver-

zögert, viel Wärme verschwendet wird und wässerige Dämpfe aus der Maische entweichen, die eine wiederholte Rectification und stärkere Dephlegmirung zur Gewinnung eines hochgradigen Produktes, also auch einen grösseren Aufwand an Brennmaterial und Zeit nöthig machen. Die Menge des mit solchen älteren Apparaten erzeugten heissen Wassers liefert den Beweis dieser Verschwendung. Die verzögerte Entgeistung der Maische verursacht in der Regel auch einen unvollständigen Abtrieb derselben, indem die letzte geringe Alkoholmenge die Kosten des Brennmaterials, die bei solchen Apparaten nöthig wird, nicht lohnt. Diese unvollständige Entgeistung der Maische ist aber erfahrungsmässig die Ursache von Krankheiten der Schlempefütterung; 4) in der eigenthümlichen Construction der Rectifications- und Dephlegmir-Vorrichtungen. So weit in ersteren eine wiederholte Destillation stattfindet, geschieht dieselbe so, dass ein Fortreissen der wässerigen Theile verhütet und dennoch eine innige Berührung der aufsteigenden Dämpfe mit der condensirt zurücklaufenden Flüssigkeit bewirkt wird. Es wird auf diese Weise eine vollständigere Entgeistung und bessere Absonderung des sogenannten Phlegmas erreicht. Dabei ist die Ansammlung dieser Flüssigkeit in der Rectificationssäule auch während des Betriebes verhindert.

Diese schärfere Trennung der wässerigen und fuseligen Theile befördert die Gewinnung eines stärkeren und reineren Produktes, und sie wird durch die eigenthümliche Construction der Dephlegmatoren noch vermehrt. In diesen wird die Abscheidung der Wassertheile durch Verhütung einer mechanischen Fortleitung derselben vervollständigt, ohne dass dazu eine stärkere Abkühlung oder Dephlegmirung nöthig ist. Diese Wassertheile, die als feiner Nebel (sichtbarer Wasserdampf) vom Alkoholdampf mechanisch auch durch kältere Räume mit fortgerissen werden, erschweren vorzugsweise die Gewinnung eines hochgradigen und reineren Produktes. Durch die hier erforderliche geringere Abkühlung der Dephlegmatoren wird eine unnütze Condensation des Alkohols vermieden, die anderen Falles eine wiederholte Verdampfung desselben nöthig machen würde. Die Vermeidung unnöthiger Condensationen macht aber eine wesentliche Ersparung an Brennmaterial und Zeit möglich. Dabei gestattet die Construction dieser Vorrichtungen jeder Zeit und ohne Unterbrechung des Betriebes eine leichte Reinigung der vorhandenen vertikalen Kühl- oder Dephlegmirflächen, an welchen sich ohnehin die Unreinigkeiten und Niederschläge des Kühlwassers nicht so ansetzen, wie dies bei den horizontalen Flächen der Pistorius'schen Becken der Fall ist. Die Verhütung dieser Ablagerung und die leichte Reinigung gewähren dabei den Vorthail, die anfängliche Leistungsfähigkeit der Apparate auch für die Dauer zu erhalten, was sonst selten der Fall ist. Auch

innen wird eine Reinigung der Apparate in allen Theilen möglich, da kein dagegen abgeschlossener Raum vorhanden ist. Nähere Auskunft über die Kosten und Lieferung der Apparate wird auf direkte Anfragen ertheilt und nur gebeten, das zu verarbeitende Quantum für eine bestimmte Abtriebszeit und die gewünschte Stärke des Produkts gleich anzugeben, da dies zur Berechnung der erforderlichen Grösse nöthig ist.

Eine Beschreibung der Brennapparate und sonstiger in der Brennerei angewendeten Utensilien, wie sie auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 zum Vorschein gekommen sind, giebt C. Thiel¹⁾.

Egrot's Brennapparat²⁾ ist nun in modificirter Gestalt aufgetaucht und beschrieben³⁾ worden. Ebenso auch Chabrol's Brennapparat⁴⁾.

Bequet und Champonnois⁵⁾ erfanden ein neues System für die Rectification der Weingeistdämpfe, welches darin besteht, dass man das Kühlwasser, anstatt es auf Metallflächen und Gefässwände und mithin indirekt auf den Spiritusdampf abkühlend wirken zu lassen, direkt in dieses einspritzt, etwa in der Art, wie man Gase wäscht.

W. Schultze⁶⁾ giebt einige Bemerkungen über die Verfahrungsweise einiger Melassenbrennereien Böhmen's. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Die Verwendung des Mais zur Spirituserzeugung, die schon so oft auf der Tagesordnung stand⁷⁾, ist im Jahre 1868 von Bergsträsser⁸⁾ und von W. Schultze⁹⁾ besprochen worden. Ersterer macht folgende Mittheilungen: Wenn man Mais nach seinem Gehalte an Stärkmehl oder an Trockensubstanz in der Weise einmaischet, dass sich Trockensubstanz zum Wasser wie 1 : 4 verhält, so braucht man für den Centner Mais ungefähr 133 Maass Raum; in

1) Zeitschrift für die landwirthschaftl. Vereine in Hessen 1868 p. 134 und 144; Cultur-Ingenieur 1868 p. 187.

2) Jahresbericht 1858 p. 356.

3) Practical Mech. Journ. 1868 Aug. p. 137; Dingl. Journ. CXC p. 423 (auch C. Thiel hat a. a. O. eine mit Abbildungen versehene Beschreibung des Apparates geliefert).

4) Pract. Mech. Journ. 1868 Mai p. 40; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 343.

5) Bequet und Champonnois, Journal des fabricants de sucre 1868 VIII No. 31; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 360.

6) W. Schultze, Dingl. Journ. CXC p. 69.

7) Jahresbericht 1861 p. 457.

8) Bergsträsser, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 254; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 739; Chem. Centralbl. 1868 p. 1035.

9) W. Schultze, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 504; Chem. Centralblatt 1868 p. 1036.

Wirklichkeit genügt aber 120 — 124 Maass Raum. — Eigentlich sollte man nur Maismehl verwenden; da das Mahlen aber eine sehr schwierige Arbeit ist, so verwendet Bergsträsser auch theilweise Gries zur Maische; alles was durch das mittlere Griessieb fällt, wird eingemaischt. Damit sich keine Klumpen bilden, wird dieses Mehl langsam in die mit lauem oder kaltem Wasser gefüllte Vormaischbütte eingerührt, dann mit Dampf auf 70—74° R. erwärmt. Sobald sich die Temperatur 70° R. nähert, wird die Masse immer steifer, weshalb man gleich soviel Wasser zum Einrühren nehmen muss, als das Maischen erlaubt. Wenn 74° R. erreicht sind, kühlt man die Masse durch Rühren und Zusetzen von kaltem Wasser auf 56° R. ab, und setzt nun das zerquetschte und eingeweichte Malz hinzu; die Maische wird dann bis zu Ende des Processes (1 $\frac{1}{2}$ Stunde) die zur Zuckerbildung nöthige Temperatur von 50—52° R. haben. Die sehr dünnflüssige Maismaische kühlt viel schneller auf dem Kühlschiffe, als die Kartoffelmaische; sie muss daher 2—3° R. wärmer in den Gährbottich kommen, als die Kartoffelmaische, wenn sie zur rechten Zeit ausgegohren haben soll. Die langsamere Vergährung liegt an der schnellen Abkühlung der Maismaische und an dem Fettgehalte des Maises. Die Maismaische gährt sehr lebhaft, aber ohne zu steigen, weshalb man den Gährraum völlig benutzen kann. Das Oel des Maises setzt sich während der Gährung auf der Oberfläche ab. Zur Destillation der Maismaische braucht man weniger Dampf, als zu der der Kartoffelmaische, sie kommt schneller zum Kochen. Der Alkohol hat einen angenehmen Geruch und Geschmack. Der Centner Mais giebt 15 bis 18 Maass (grossherz. hessisch, zu 1,69 Liter) à 50 Proc. Tralles.

Die von W. Schultze gemachten Mittheilungen beziehen sich auf die Angaben über die Spiritusausbeute aus Mais; sie seien meist ungenügende, weil ihnen nicht beigefügt ist, in welcher Weise operirt, und welcher Antheil dem Malze zugute gerechnet wurde. Schultze stellte einen hierauf bezüglichen Versuch an. Von dem angewandten kleinkörnigen gelben Mais wog der preuss. Scheffel 79 Pfd., das aus ihm dargestellte Mehl enthielt 18,14 Wasser, das Darrmalzmehl 6,73. Auf 4 Th. Maismehl wurde 1 Th. Malzmehl genommen, und das Gemisch von 2800 Pfd. mit bloß 2300 Quart Wasser eingemaischt, weil der Vormaischbottich nicht grösser war. Die 2240 Pfd. Mehl wurden 12 Stunden vor dem Einmaischen innig mit 1920 Quart Wasser gemischt; dieses Einweichen bewirkt eine schnellere und vollkommnere Verkleisterung des Mehls. Bei dem nun folgenden Erhitzen des Maisbreis auf 75° R. wurde ein ungeheuer voluminöser, äusserst consistenter Kleister von angenehm aromatischem Geruche erhalten, der nach $\frac{1}{2}$ Stunde durch Zusatz des übrigen Wassers und Rühren auf 54° R. abgekühlt und dann mit dem Malz-

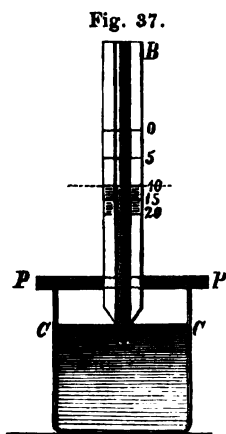
mehle versetzt wurde, worauf der dicke Kleister sofort ganz dünnflüssig wurde. Durch den Zusatz des Malzmehls war die Temperatur auf 52° R. gesunken, und bei dieser Temperatur liess man unter beständiger Thätigkeit der Maischmaschine die Zuckerbildung 2 $\frac{1}{2}$ Stunde lang vor sich gehen. Die Maische war ausserordentlich dünnflüssig, intensiv gelb, schmeckte sehr süss, gab eine schwache Reaktion auf Stärkemehl und Dextrin und zeigte 16 Proc. Saccharometer. Sie wurde in einem eisernen Kühlschiffe mit Wind- und Rührapparate aufs Schnellste abgekühlt, und dann in den Gährbottichen bei 18° R. mit Hefe der Gährung überlassen, die sofort begann und durchaus ruhig verlief; nach 28 Stunden begann der Hefetrieb, und die Hefe blieb etwa 5 Stunden an der Oberfläche. Nach 64stündiger Gährung wurde die Maische, welche jetzt 4,3 Proc. Saccharometer zeigte, destillirt, und gab auf 100 Pfd. Mehlmischung 1015 Quartprocente Alkohol, wovon (nach Trommer) 240 Quartprocent Alkohol für die 20 Pfund Malz in Abzug kommen. Es gab sonach das Pfund Mais 9,69 Quartprocent Alkohol. Die Gährung der Maische fand in 6188 Quart Gährraum statt; aus 1 Quart Gährraum wurden also 4,59 Proc. Alkohol gewonnen und in 100 Quart Gährraum waren ungefähr 45,25 Pfd. Mehlmischung gemaischt worden. Der Mais-spiritus besass einen überaus weichen und angenehmen Geschmack, der besonders bei einer Verdünnung auf etwa 40 Proc. Tr. hervortrat. — 100 Pfd. Mais gaben im Mittel von 4 Bestimmungen 5,26 Proc. Hülsen und 2,02 Proc. Mahlverlust.

Thomas¹⁾ giebt eine ausführliche Schilderung der alkoholischen Getränke Mexico's, namentlich der Tepache (entweder gegohrner Zuckerrohrsaft oder gegohrner Rohzuckerlösung, die man durch Zusatz von Kleie in Gährung versetzt hat), der Tepache von Tumbiriche (durch Gährenlassen von Zuckerwasser dargestellt, in welchem man die zerquetschte rothe Frucht von *Bromelia pinguis* vertheilt hat), der Pozole (durch Gährenlassen einer Mischung von geröstetem Reis und Wasser erhalten), der Chicha (durch Gährenlassen von Gerstenwasser mit Maismehl, Ananasscheiben, unter Zusatz von Zucker, Nelken und Zimmt); des Bieres (worunter man Chicha versteht, bei deren Bereitung das Maismehl durch Citronen oder Tamarinden ersetzt wurde), des Ananasweines, der Aguardiente (Produkt der Destillation des Zuckerrohrsaftes und der Melasse), des Chinguirito (Destillat der gegohrnen Rückstände vom Auflösen des Rohzuckers in Wasser), der Pulque (der gegohrner Saft des Maguey)²⁾, des Meczal (das Destillat von der Pulque).

1) Rapports du Jury international; Paris 1866 XI p. 65.

2) Jahresbericht 1866 p. 424. (In der oben citirten Arbeit von

R. Reynolds¹⁾ berichtet über ein neues Alkoholometer, welches von Musculus, Valson & Comp. construiert worden ist und von ihnen Liquometer genannt wird. Das Instrument gründet sich auf *Capillarattraction*²⁾ und unterscheidet sich demnach wesentlich von den gebräuchlichen Messinginstrumenten für Weingeist. Die Ein-



richtung des Liquometers ergibt sich aus bestehender Figur 37. *AB* ist die vier Zoll lange und in 20 Grad getheilte Capillarröhre, *CCPP* ein Glasgefäß, welches mit einem Deckel versehen, durch dessen Durchbohrung in der Mitte die Röhre verschiebbar ist, und zur Aufnahme der zu prüfenden weingeistigen Flüssigkeit dient. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes wird auf folgende Art ausgeführt. Das Glasgefäß füllt man zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe mit der betr. Flüssigkeit an und schiebt dann vorsichtig die Capillarröhre so in die Flüssigkeit, dass sie etwa 0,1 Zoll tief in dieselbe eintaucht. Dann saugt man etwas, damit die Röhre benetzt wird und bringt sie vorsichtig in die Stellung, dass ihr unteres Ende *A* mit dem Niveau der Flüssigkeit genau in eine Ebene

fällt. Durch ein sanftes Saugen bei *B* füllt man darauf die Röhre und erkennt jetzt bei dem Herabsinken an dem Punkte, wo die Flüssigkeitssäule stationär wird, ihren Alkoholgehalt. Dieser beträgt immer etwas mehr, als nach der Bestimmung durch die Destillationsmethode. Um die Resultate beider Prüfungsarten vergleichen zu können, haben die Verf. eine Tabelle beigelegt, welche zugleich auch die Correctionen angiebt, die man anzubringen hat, wenn die Temperatur

Thomas sind die von Rio de la Loza ausgeführten Analysen des Magueysaftes und des Pulque angeführt. Nach denselben enthalten 1000 Theile

	Magueysaft	Pulque
Eiweisssubstanzen	25,40	12,57
Zucker	95,53	8,23
Salze	7,26	2,22
Alkohol	—	36,80
Wasser	871,81	940,20
	1000,00	1000,00).

1) R. Reynolds, Pharmac. Journ. and Transact. IX 2 Ser. p. 171; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 358.

2) Ein auf Capillarität sich gründendes Alkoholometer hat bekanntlich auch Arthur (Jahresbericht 1858 p. 374) construiert.

mehr oder weniger als 15° C. beträgt. Zweckmässig ist es, diese Temperatur möglichst einzuhalten.

Zehntel-Grade, welche in Abzug zu bringen sind, um die Resultate beider Methoden vergleichen zu können.	Anzahl der Grade, wie sie mit dem Liquometer erhalten wurden.	Zehntel-Grade, die für die Temperatur unter oder über 15° C. noch addirt oder subtrahirt werden müssen.				
0,10	1	0	0	1	1	2
0,25	4	0	0	1	2	2
0,40	7	0	0	2	3	3
0,55	10	0	1	2	4	5
0,80	13	1	2	4	5	6
1,00	15	1	2	4	6	8
Grade Celsius über oder unter 15		1 ^o	3 ^o	5 ^o	7 ^o	9 ^o

Die Benutzung der Tabelle ist folgende: Hat das Liquometer für einen Wein z. B. 10° angezeigt und war dessen Temperatur 18° C., so hat man die Zahl 10 in der zweiten Columnne zu suchen, das Plus von $18^{\circ} - 15^{\circ} = 3^{\circ}$ in der unteren Horizontalreihe und dem entsprechend die über 3° in der Verticalreihe, mit 10° (Liq.) parallel stehende Zahl $= 0,1$ zu subtrahiren. Die corrigirte Liquometeranzeige wäre somit $10 - 0,1 = 9,90^{\circ}$. Um diese in Uebereinstimmung mit dem Resultate der Destillation zu bringen, hat man die links von 10 stehende Zahl, 0,55, abzuziehen, und findet so $9,35^{\circ}$ Alkohol. Das von dem Verf. construirte Instrument hat nur eine 20° -Eintheilung. Will man demnach alkoholische Flüssigkeiten von höherem Gehalt untersuchen, so hat man diese entsprechend zu verdünnen und den gefundenen Alkoholgehalt dem Volumen des zugesetzten Wassers gemäss auf die ursprüngliche Flüssigkeit zu berechnen. Die Verf. bemerken noch, dass der Liquometer sich vorzüglich zur Prüfung von rein alkoholischen Flüssigkeiten und auch von Wein eignet.

Desbordes¹⁾ hat ein Alkoholometer, von ihm Ponderimeter genannt, construiert, welches nicht nur die Alkoholrückstände eines Weingeistes in Volumenprocenten, sondern auch das Gewicht eines Liters der Flüssigkeit in Grammen bei einer Temperatur von 15° C. angiebt. Racowitch²⁾ hat ebenfalls ein Alkoholometer (*alcoomètre au chloroforme*) erdacht, dessen Beschreibung aber noch zu erwarten steht.

1) Desbordes, Monit. scientif. 1868 p. 707.

2) Racowitch, Monit. scientif. 1868 p. 201.

W. Siemens¹⁾ beschrieb einen von Siemens und Halske in Berlin construirten Alkohol-Messapparat, welcher in Litern (oder Quarten u. s. w.) angiebt, nicht nur wie viel Spiritus durch ihn geflossen, sondern auch, wie gross der Alkoholgehalt darin gewesen²⁾.

C. Stammer³⁾ hat im verflossenen Jahre den Beweis geliefert, dass die Porosität der hölzernen Spiritustransportfässer unter gewissen, sehr häufig vorkommenden Umständen dem Spiritusproducenten bei der Ablieferung seines Fabrikats an den Raffineur oder Händler einen Verlust von ca. 1,1 Proc. der in die Fässer gefüllten Spiritusmenge zufüge und bemerkte, dass, ganz abgesehen von den übrigen üblen Eigenschaften der hölzernen Fässer, dieser Verlust allein schon hinweise auf die Anwendung eines für Flüssigkeiten undurchdringlichen Stoffs für die Anfertigung der Transportgefässe, also auf die Benutzung eiserner Gebinde. In Frankreich sind solche eiserne Gebinde, die z. B. von P. Legrand in Bercy-Paris, Rue de Charenton 111, geliefert werden, schon mehrfach in Gebrauch gekommen und haben sich vortrefflich bewährt. W. Schultze⁴⁾ (Brennereitechniker in Stettin) theilt nun neuerdings mit, dass eine Stettiner Spiritusfabrik im vergangenen Sommer 186 eiserne Gebinde Rohspiritus nach Schweden exportirt habe, wozu sie Fässer von P. Legrand in Bercy-Paris verwendete. Diese Fässer waren eiserne Cylinder, welche unten und oben durch einen nach aussen schwach gewölbten Boden verschlossen wurden; ihre Länge betrug 3 Fuss 11 Zoll, ihr Durchmesser 2 Fuss $8\frac{1}{2}$ Zoll und die Blechstärke $\frac{1}{12}$ Zoll rh. Das Spundloch, ein eiserner Schraubencylinder, wurde geschlossen mit einem eisernen Spund, der eine dem Schraubencylinder angepasste schraubenförmige Verlängerung besass. Zum sichern Verschluss des Spundloches lag noch eine Gummischeibe zwischen Spund und Spundloch. Ansserdem besass der Spund oben eine viereckige, geringe Vertiefung, in welche ein passender Schlüssel zum Oeffnen und Verschliessen des Fasses gesteckt werden konnte. Um die Handhabung und das Rollen der eisernen Cylinder zu erleichtern und um sie vor dem Eindrucke spitzer Pflastersteine zu schützen, befinden sich 2 Zoll zur Linken und 2 Zoll zur Rechten des Spundloches zwei hölzerne Rollbänder von 2 Zoll Höhe und $2\frac{3}{4}$ Zoll Breite um das Fass.

1) W. Siemens, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 295; Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 p. 360.

2) Eine vollständige mit Abbildungen versehene Beschreibung des Apparates von Siemens giebt auch C. Thiel, Zeitschrift für die landwirthschaftl. Vereine in Hessen 1868 No. 15 p. 144.

3) Jahresbericht 1867 p. 489.

4) W. Schultze, Dingl. Journ. CXC p. 321; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 515.

Diese aus Felgen zusammengesetzten Rollbänder werden durch schmale eiserne Reifen zusammengehalten. Dieselben schützen indess, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht unter allen Umständen vor dem Eindrücke unebenen Steinpflasters; denn bei dem Rollen und Wälzen der gefüllten eisernen Gebinde auf dem Fabrikhofe, dessen Pflaster sehr uneben war, kippten mehrere theils nach rechts, theils nach links so heftig über, dass die Kopfsenden Verbiegungen erlitten und die Boden-naht Lecke erhielt. Die Maschinenfabrik von Möller & Holberg in Grabow bei Stettin, welche den Bau eiserner Fässer aufgenommen, hat diesen Uebelstand dadurch beseitigt, dass sie um die beiden Kopfsenden jedes Fasses zwei schmale eiserne Reifen legt. Die französischen Gebinde wogen durchschnittlich 245—260 Pfd. und fassten 560—570 Quart pro Stück. — Die Ermittlung des Quartinhaltes geschieht mittelst Tabellen aus dem Nettogewichte und der Gradstärke des Spiritus. Die eisernen Gebinde dürfen während der warmen Jahreszeit nicht so weit gefüllt werden, wie es bei Holzfässern zulässig ist, weil, wenn sie Sonnenschein zu ertragen haben, der in Folge grösserer Temperaturzunahme sich stärker ausdehnende Spiritus mit solcher Gewalt gegen die Fasswände drückt, dass an den Nähten und Nietlöchern Lecke entstehen, die dann sehr schlecht zu dichten sind. — Wenn man Spiritus in hölzernen Gebinden lagert, so hat man bekanntlich einen sehr bedeutenden Schwindungsverlust zu erdulden. Um nun zu constatiren, dass bei der Lagerung von Spiritus in eisernen Gebinden keinerlei Schwindung stattfindet, wurden Versuche mit zwei aus der Fabrik von Möller & Holberg bezogenen eisernen Fässern angestellt. Das eine wurde mit Feinsprit gefüllt, in einer kühlen Remise auf Lager gelegt und sich selbst überlassen; das Bruttogewicht des Fasses betrug 1325 Pfd., die Stärke des Feinsprit 94,6 Proc. Tr. bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. Das Bruttogewicht war nach $3\frac{1}{6}$ Monaten nicht um ein Loth verändert, ebenso war die Gradstärke des Feinsprit dieselbe geblieben; der Feinsprit hatte keinerlei Färbung, Trübung und Beigeschmack angenommen. Das zweite Fass wurde mit Rohspiritus angefüllt und neben dem erstern auf Lager gelegt; sein Bruttogewicht betrug 1374 Pfd., die Gradstärke 81,2 Proc. Tr. bei $12\frac{4}{9}^{\circ}$ R. Nach $3\frac{1}{6}$ Monaten zeigte sich die Gradstärke völlig unverändert, während das Bruttogewicht auf 1365 Pfd., also um 9 Pfd. gesunken war. Dieser Gewichtsverlust erscheint um so unerklärlicher, als an dem Fasse während der langen Versuchsdauer nie auch nur der geringste Leck wahrgenommen worden ist. Lecke waren von vornherein ausgeschlossen und Verdunstung in Folge grosser Porosität des Eisenbleches kann nicht angenommen werden, da Möller & Holberg die Fässer mit einem Ueberdruck von 15 Pfd. prüfen. Der Rohspiritus selbst war trübe geworden, doch war man durch ein einmaliges Filtriren

im Stande, ihm seine Klarheit wieder zu geben. Es muss angenommen werden, dass dieses Versuchsfass von Seiten des betr. Arbeiters schlecht gereinigt und hierdurch der Spiritus trübe geworden war. — Wenngleich sich die Gewichts Differenz im zweiten Versuch nicht aufklären lässt, so darf man doch wol aus diesen Versuchen schliessen, dass eiserne Spiritusfässer keinen Schwindungsverlust zulassen. — Die Aussenhaut der eisernen Fässer wird durch einen Anstrich mit grauer oder rothbrauner Oelfarbe vor dem Rosten geschützt. So lange die Fässer gefüllt sind, rosten sie im Innern nicht, wohl aber, nachdem sie entleert sind. Man kann das Rosten im Innern durch einen Anstrich mit Gummi oder Dextrin verhüten; nur dürfen dann die Fässer nie mit Wasser ausgespült werden. Vorausgesetzt, dass sie auch im nichtgefüllten Zustande stets durch den Schraubenspund verschlossen aufbewahrt werden, bedürfen die im Innern gummirten Fässer nie der Reinigung.

E. Essigbereitung.

W. Reimann¹⁾ (in Berlin) beschreibt Singer's Essig-Generator. Die Nachtheile der gewöhnlichen Essigbilder sind bekannt. Die Menge des entstandenen Essigs steht im Missverhältnisse zu dem verbrauchten Alkoholquantum. Der Erfolg ist unsicher, die Arbeit unvollkommen und anstrengend. Immer bleibt ein grosser Theil der Essigmischung an vielen Stellen innerhalb des Essigbilders so lange stehen, bis der frische Aufguss eine Verdünnung der früher dort befindlichen Flüssigkeit zu Wege bringt. Dies hat den Nachtheil, dass in der stagnirenden Flüssigkeit aller Alkohol sehr bald in Essigsäure übergeht und, wenn dann nicht neue Mischung nachfliesst, verdirbt. Gleichzeitig tritt an anderen Stellen des Essigbilders ein Verdunsten der Füllungsflüssigkeit und damit ein Verlust an Alkohol ein. Gewöhnlich müssen in Folge dessen 15—20 Proc. Alkohol mehr angewendet werden, als eigentlich nothwendig wären. Dabei ist bei der Handhabung der Apparate Fachkenntniss und unausgesetzte Aufmerksamkeit erforderlich, ohne dass es immer möglich ist, alle Betriebsstörungen zu vermeiden. Auch müssen die Essigbilder in besonders dazu erbauten resp. eingerichteten Räumen aufgestellt werden, was einen bedeutenden Aufwand an Anlagecapital zur Folge hat, und die Räume, in denen die Essigbilder aufgestellt werden, sind in Folge der Bildung von essigsauerm Kalk, Wucherungen von Schimmelpflanzen etc. dem Ruin schonungslos preisgegeben. Zugleich kann in den

1) W. Reimann, Dingl. Journ. CXG p. 314; Deutsche Industriezeit 1868 p. 513.

meisten Fällen nicht einmal für eine genügende Ventilation, gehörige Erwärmung etc. gesorgt werden. Die bei den Essigbildern nöthigen Aufgüsse nehmen, da sie stündlich oder zweistündlich erfolgen müssen, für sich allein einen oder mehrere Arbeiter in Anspruch. Eine plötzliche Unterbrechung des Betriebes ist bei den Essigbildern ohne bedeutende Opfer an Zeit und Geld nicht zu ermöglichen. Erscheint eine solche wegen angehäuften Fabrikats oder ungünstiger Spirituspreise geboten, so muss das Fass mit der Füllungsflüssigkeit ausgewässert werden, da sonst, auch bei verhindertem Luftzutritt, eine Fäulniss der im Apparat befindlichen Flüssigkeit eintritt. Bei Wiederaufnahme des Betriebes muss dann der Essigbilder ebenso wieder angesäuert werden, als handle es sich um das Ansetzen eines ganz neuen Apparats.

Alle diese Nachtheile der Essigbilder wurden vielfach bekämpft, doch immer mit nur geringem Erfolg, bis jetzt durch die Beseitigung der alten Apparate auch ihre Fehler mit fortfallen. Im Wesentlichen besteht der vom Verf. beschriebene *Singer'sche* Patent-Essiggenerator aus einer Anzahl übereinander stehender flacher, hölzerner Gefässe, welche durch eine grössere Anzahl ebenfalls hölzerner Röhren so verbunden sind, dass die Essigmischung tropfenweise aus einem Gefäss in das andere rinnt und dabei die Röhren passirt. Um in diesen die Flüssigkeit noch möglichst zu zertheilen, sind dieselben im Innern mit horizontal verlaufenden Riefen versehen, welche die Oberfläche der hindurchlaufenden Flüssigkeit ausserordentlich vergrössern. Ausserdem trägt jede der Röhren in der Mitte zwei der Länge nach verlaufende Spalten, durch welche die Luft freien Zugang hat. Diese trifft in den Röhren mit der äusserst fein vertheilten Flüssigkeit zusammen und bewirkt die Oxydation des Alkohol zu Essig. Dasselbe wiederholt sich vier Mal und öfter, ehe das Essiggut den ganzen Apparat passirt hat und man erreicht auf diese Art eine sehr vollständige Essigbildung. Der ganze Apparat besteht in einem eigens construirten Gehäuse, welches ihn vor Abkühlung, ebenso aber auch vor zu raschem Luftzutritt schützt und in der kalten Jahreszeit geheizt werden kann. Beistehende Fig. 38 zeigt fünf übereinander stehende Gefässe, deren gleichmässige Zwischenräume durch die an den einzelnen Gefässen angebrachten verlängerten Fassdauben gewonnen sind. Das Ganze ist in einem abgeschlossenen Gehäuse aufgestellt. In den Boden der Gefässe *A* und *A₁* sind 87 Röhren *a b* eingesetzt, durch welche dieselben mit den darunter befindlichen Gefässen *B* und *B₁* in Verbindung stehen. Diese tragen im Boden nur 32 Röhren, welche oberhalb das Gefäss *B* mit dem schon erwähnten Gefässe *A* verbinden, unterhalb aber in das unterste Gefäss *C* einmünden. Wie aus der in grösserem Maassstab gezeichneten Fig. 39 ersichtlich ist, sind alle die Verbin-

dungsrohrabschnitte, durch welche der Essig langsam hindurchlaufen soll, im Innern oben mit sechs ringförmigen horizontal um die Peripherie des Rohres verlaufenden Vertiefungen versehen. Oben sind dann vier Oeffnungen angebracht, durch welche die Essigmischung

Fig. 38.

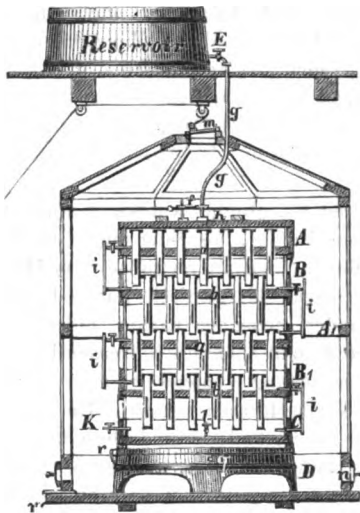
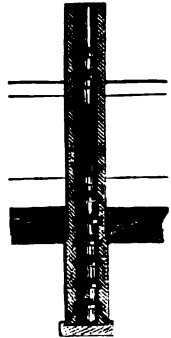


Fig. 39.



langsam eintreten kann. Dieselben sind in der Figur angedeutet. Im mittlern Theil der Röhre ist ein der Länge nach verlaufender Schlitz angebracht, welcher der Luft den freien Zugang in die Röhre gestattet. Im untern Theil des Rohres finden sich dann nochmals zwei den oberen vollkommen gleich gestaltete ringförmige Vertiefungen. Jedes Rohr ist oben mit einem Deckel verschlossen, während es unten vollkommen offen in die Gefässe hineinragt.

Von allen fünf übereinander stehenden Gefässen ist nur das oberste A, Fig. 38, mit einem Deckel versehen. Auf diesem ist ein Halter *f* angebracht, welcher den Schlauch *g* festhält. Dieser steht oben mit dem Reservoir *E* für die Essigmischung in Verbindung, während er unten in den Rohransatz *h* mündet, welcher das Essiggut in das oberste Gefäss *A* leitet. Man kann auch die mittleren, in Fig. 38 ohne Deckel gezeichneten Gefässe bedecken, doch ist dies niemals erforderlich und nur in seltenen, ganz bestimmten Fällen anzurathen. — Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind je zwei der übereinander stehenden Gefässe durch Knieröhren verbunden. Die oberste dieser Röhren *i* geht vom Boden des Gefässes *A* aus und mündet unten ein

Stück über dem Boden des Gefässes B ; die zweite Röhre verbindet in derselben Art B mit A_1 , die dritte A_1 mit B_1 und die unterste endlich B_1 mit dem Gefässe C . Jede der genannten Röhren ist mit einem Hahn versehen, um den Fluss der Essigmischung durch die Röhren von oben nach unten beliebig herstellen zu können. Das untere Gefäss C ist mit zwei Abflusshähnen versehen, von denen der eine I vom Boden ausgeht, während der andere k einen Zoll höher angebracht ist. Schliesslich ruhen sämtliche Gefässe auf dem Untergefäss D . Dieses muss wegen der grossen Last, welche auf ihm ruht, ausserordentlich stark construirt sein. Es dient zur Aufnahme der schon durch den ganzen Apparat passirten Essigmischung und ist mit einer Oeffnung q versehen, welche durch einen Gummischlauch mit dem in C angebrachten Hahn I verbunden ist. Ausserdem trägt das Gefäss D ein Wasserstandsglas p , welches, wenn es nach unten gedreht wird, eine Ausflussöffnung abgibt. Das in Fig. 38 angedeutete Gehäuse des Apparats ist ganz aus Holz und Glas hergestellt und schliesst den Generator vollkommen von aussen ab. Durch das Dach desselben geht der Gummischlauch g zu dem Mischungsreservoir. Ferner befindet sich oben eine Klappe m , die mittelst einer Schnur beliebig geöffnet und geschlossen werden kann. Unten sind die Schieber nn angebracht. Man kann, wie leicht aus der Figur ersichtlich, durch Stellung der obern Klappe m und der Schieber nn mit Leichtigkeit einen starken Zug in dem Gehäuse hervorbringen und auf diese Weise der Essigmischung grosse Mengen Sauerstoffgas zuführen. Man kann aber auch erforderlichen Falls den Zug mässigen und damit die Menge des zugeführten atmosphärischen Sauerstoffes vermindern. Das Gehäuse ist achteckig und thurmartig gestaltet.

Was den Betrieb des Apparats anbelangt, so ist derselbe kurz gefasst folgender. Die im obern Reservoir befindliche Essigmischung wird bei Beginn der Fabrikationstour durch Oeffnen des Hahnes bei E zunächst in das Gefäss A hineingeleitet und der Zufluss durch den Schlauch g und das Rohr h , welches einen Zoll vom Boden des Gefässes einmündet, vermittelt. Ist die Füllung des Gefässes A soweit erfolgt, dass die Essigmischung $1\frac{1}{2} - 3\frac{3}{4}$ Zoll über den in den hölzernen Röhren angebrachten Zuflussöffnungen steht, so fliesst das Essigut durch die Röhren in das Gefäss B herunter. Selbstverständlich ist der Hahn der Röhre i geschlossen. Die herabrinnende Essigmischung breitet sich dabei in den Röhren aus und bietet der durch den Schlitz zutretenden atmosphärischen Luft eine sehr grosse Oberfläche dar. Allmähig füllt sich auch das Gefäss B und nun rinnt die Essigmischung von B nach A_1 , füllt letzteres ebenfalls bis über das Niveau der Löcher in den Röhren und gelangt dann auch nach B_1 und von dort schliesslich nach C . Die Knieröhren i dienen dazu, die Essig-

mischung gänzlich aus den Gefässen herauszuziehen oder auch vorkommenden Falls Differenzen in der Zusammensetzung der in den einzelnen Gefässen enthaltenen Essigmischung ausgleichen zu können. In solchen Fällen werden die Hähne geöffnet und die Essigmischung strömt dann durch die Knieröhren nach unten. Der im Gefäss C durch den Hahn I abfliessende Essig kann als fertig erachtet werden und enthält fast genau so viel Essigsäure, als nach dem Alkoholgehalt der oben aufgegebenen Mischung berechnet werden kann. — Die Deckel oder Kapseln, welche sich auf sämtlichen Röhren befinden, haben den Zweck, ein Verdampfen des Alkohol aus der so ausserordentlich ausgebreiteten Flüssigkeit während des Oxydationsprocesses zu verhüten. Die in dem Rohr sich ansammelnden Alkoholdämpfe finden in der Kapsel ein Hinderniss, werden condensirt und fliessen wieder zurück. Das Gehäuse, welches den ganzen Apparat umgiebt, ist mit einer Eingangsthür versehen und bildet einen für sich abgeschlossenen Raum, welcher eben nur so gross ist, dass man um den Apparat herumgehen und nöthigenfalls eine Leiter anlegen kann, um auch die Arbeiten im obern Theil des Apparats bequem ausführen zu können. In einem solchen Raum wird die Wärme sehr zusammengehalten, die Essiggährung wesentlich beschleunigt und, da durch die Wände nur wenig Wärme entweichen kann, auch keine besondere Heizung nöthig.

Der neue Essigapparat bietet den bisher angewendeten sogen. Essigbildern gegenüber nach den Angaben des Erfinders folgende Vortheile dar: Verluste an Alkohol können nicht gut stattfinden, da jede Füllung des Apparats mit Spänen, Kohlen, Glas etc., von denen die Wirksamkeit der gewöhnlichen Essigbilder überhaupt abhängt, vollständig fortfällt. Ebenso erfolgt das Aufgiessen der Mischung nicht periodisch, sondern constant. Während für die Handhabung der gewöhnlichen Essigbilder immer eine längere Praxis nöthig war, ist für den Patent-Essiggenerator besondere Fachkenntniss nicht erforderlich. Ist der Apparat einmal in Thätigkeit, so geht die Essigbildung ohne alle Schwierigkeit und ohne besondere Mühe mit voller Sicherheit des Erfolges vor sich. Zur Aufstellung des Apparats sind ausser dem beschriebenen Gehäuse besondere kostspielige Räumlichkeiten nicht erforderlich. Während bei den alten Essigbildern eine fortwährende Aufsicht und Bedienung der Apparate durch besonders dazu angestellte Arbeiter nöthig ist, fällt dieses bei dem neuen Generator fort. Das einmalige Oeffnen der Hähne genügt, um den Apparat vollständig in Gang zu setzen und fortdauernd im Gang zu erhalten. Soll der Apparat ausser Betrieb gesetzt werden, so werden die Hähne einfach geschlossen. Schliesslich kann in dem Generator Essig von jeder beliebigen Concentration mit Leichtigkeit hergestellt werden.

Gillot¹⁾ bespricht ein neues Verfahren der Holzverkohlung und der damit verknüpften Holzeessiggewinnung, wobei hervorgehoben wird, dass die bei einer gut geleiteten Verkohlung gewinnbare Menge von Essigsäure 7—8 Proc. vom Gewichte des Holzes betrage.

L i t e r a t u r.

- 1) C. Stahlschmidt, Die Gährungschemie umfassend die Weinbereitung, Bierbrauerei und Spiritusfabrikation. Nebst einem Anhang, die Essigfabrikation enthaltend. Mit 93 Holzschnitten. Berlin 1868. Carl Duncker's Verlag.

Ist auch in der gewerblichen Literatur Deutschlands kein Mangel an guten Werken über die Theorie und Praxis der Gährungsgewerbe — es sei hier nur an die Namen Otto, Trommer, Mohr, Balling erinnert — so wird doch das vorliegende Werk ob seines in der That gediegenen Inhaltes, namentlich unter den ausübenden Gährungstechnikern zahlreiche Freunde und Abnehmer finden.

- 2) G. E. Habich, Schule der Bierbrauerei, 2. Auflage. Leipzig u. Berlin 1869. O. Spamer.

Das im Jahresbericht pro 1862 p. 496 ausführlich besprochene vortreffliche Buch Habich's liegt nun in zweiter vervollständigter Ausgabe vor.

- 3) Pasteur, Études sur le vinaigre, sa fabrication, ses maladies; moyens de les prévenir; nouvelles observations sur le chauffage des vins. Paris 1868.

In der vorliegenden Brochüre schildert Pasteur die Erfolge der Anwendung seiner Principien in der Praxis. Er führt unter anderem an, dass in Orleans in einer nach seiner Methode (Jahresbericht 1862 p. 508) eingerichteten Essigfabrik täglich 15 Hektoliter Essig fabricirt würden und zwar, dass die Operation fünfmal schneller verlaufe als nach dem älteren Verfahren.

- 4) C. Thiel, Die landwirthschaftlichen Gewerbe auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867.

Der Verf. (als grossherzoglich hessischer Reporter zur Pariser Ausstellung committirt) giebt in seinem Berichte in dem Cultur-Ingenieur 1868 p. 174—193 und in der Zeitschrift für die landwirthschaftlichen Vereine Hessens 1868 No. 9—16 eine eingehende Schilderung der hervorragendsten Gegenstände auf dem Gebiete der landwirthschaftlichen Technologie, die ob ihres gediegenen Inhaltes eine bleibende Stelle in der technologischen Literatur zu beanspruchen das Recht hat.

1) Gillot, Compt. rend. LXVI p. 231; Monit. scientif. 1868 p. 179; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 188.

Fleisch und Conserviren desselben.

Ueber den Werth des Fleischextractes¹⁾ für Haushaltungen hat J. von Liebig²⁾ Mittheilungen gemacht, die wir auszugsweise wiedergeben. In einem Bericht über das agriculturchemische Versuchswesen war die Ansicht ausgesprochen worden, dass das Fleischextract, um grössere Verbreitung finden zu können, höchstens 1—2 Thlr. pro Pfund kosten dürfe; bei einem Preis von 4 Thlr. käme der Teller Bouillon (zu 300 Kubikcentim. gerechnet) auf etwa 2 Sgr. zu stehen, und mit $\frac{1}{4}$ Pfd. Fleisch im Preis von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Sgr. würde man sicherlich eine ebenso kräftige Brühe herstellen können und hätte dann das Fleisch noch obendrein. Hierauf weist nun Liebig zunächst darauf hin, dass man selbstverständlich zwei Fleischbrühen, die eine aus frischem Fleisch, die andere aus Fleischextract bereitet, nicht vergleichen könne, wenn beide einen ungleichen Gehalt an extractiven Fleischbestandtheilen enthalten. Eine Lösung von Fleischextract in Wasser hat stets einen andern Geschmack als die in einer Haushaltung bereitete Fleischbrühe, weil in der letztern gewisse Stoffe an dem Geschmacke Theil nehmen, die in der reinen Fleischextractlösung fehlen. Auf den Geschmack der Fleischbrühe in den Haushaltungen wirken wesentlich die Suppengemüse ein, welche zugesetzt werden; dazu kommt nun noch das Fett, namentlich das Fett der Knochen, die man mitkocht, sowie das Salz, welche beide für den Geschmack des Ganzen bestimmend sind. Weder das Fleischextract für sich, noch Knochen mit Suppengemüse gekocht, geben bei gleichem Salzgehalt eine Fleischbrühe für Haushaltungen; Fleischextract, Fett und Suppengemüse müssen beisammen sein, um dem gewohnten Geschmack zu entsprechen. Bei den Vergleichen des amerikanischen Fleischextracts mit Fleischbrühe, welche verschiedene Chemiker angestellt haben, ist versäumt worden, eine Fleischbrühe von einem bestimmten Gehalt an extractiven Fleischbestandtheilen zum Ausgangspunkt für die Beurtheilung des Geschmacks u. s. w. zu nehmen und es hat daher Liebig zunächst den Gehalt der Fleischbrühe, so wie sie in seiner Haushaltung bereitet wird, an Fleischextract durch Versuche bestimmt. Die wesentlichen Bestandtheile der Fleischbrühe sind: 1. Fleischextract, 2. Leim, welcher durch längeres Kochen entsteht und 3. Fett. Je dünner das Fleischstück ist, desto mehr Ober-

1) Jahresbericht 1864 p. 480; 1865 p. 546; 1866 p. 482; 1867 p. 502.

2) J. von Liebig, Annal. der Chemie u. Pharm. CXLVI p. 133; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 356 u. 605; Polyt. Centralbl. 1868 p. 686 u. 1182; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 259; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 165 u. 183.

fläche bietet es dem einwirkenden siedenden Wasser dar; bei gleichem Verhältniss von Fleisch und Wasser und gleicher Dauer des Siedens ist die aus einem kleinen Stück Fleisch bereitete Brühe reicher an Fleisch-extract, als die von einem dickern Fleischstück. Das amerikanische Fleischextract wird bekanntlich aus Rindfleisch (von Thieren über $3\frac{1}{2}$ Jahren) dargestellt. Da das reine Muskelfleisch das meiste Extract giebt, und das beste Fleisch in Fray Bentos in Uruguay keinen höhern Werth hat, als das schlechteste, so nimmt man dort zur Extractbereitung nur das beste Fleisch. Das Fleischextract der Apotheker wird ausschliesslich aus Kuhfleisch bereitet, und zur Darstellung des deutschen Fleischextracts (*Extractum Carnis germanicum*) wählen die Fabrikanten des niedrigen Preises wegen das Fleisch von Kühen und Ochsen vom Kreuz, der Bauchsclampe oder vom Wadschenkel. In Fray Bentos wird das Fleisch durch eine Schneidemaschine feingehackt, wie etwa Wurstfüllsel, sodann mit der entsprechenden Wassermenge vertheilt, zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Bei der feinen Zertheilung der Fleischfaser geht die Ausziehung der löslichen Bestandtheile so rasch vor sich, dass auch das feinste Bindegewebe nicht angegriffen oder aufgelöst wird. Die erhaltene Fleischbrühe ist frei von Leim, das oben aufschwimmende Fett wird sorgfältig abgesondert, und die klare schwach gelblich gefärbte Brühe mit grosser Vorsicht zur Extractconsistenz abgedampft; die Hauptschwierigkeit der Darstellung im Grossen liegt in der letztern Operation. Im besten Fall erhält man aus 30—32 Pfd. Muskelfleisch (oder mit $\frac{1}{4}$ Pfd. Knochenzugabe aus 40 Pfd. Fleisch vom Fleischladen) 1 Pfd. Extract; beim längern Kochen des feingehackten Fleisches mit Wasser erhält man natürlich mehr Extract, allein das Mehrgewicht rührt in diesem Fall von Leim her, der sich aus dem Binde- und Fettgewebe bildet. Für die Ernährung hat der Leim keinen oder kaum einen Werth. In den Sommermonaten erhält man in Fray Bentos 1 Pfd. Extract aus 34 Pfd. Fleisch. In den Liebig'schen Versuchen wurde bei der Bestimmung des Fleischextracts in der Fleischbrühe die mittlere Zusammensetzung des jetzt im Handel vorkommenden Fray Bentos-Extracts zu Grunde gelegt, welcher 18 Proc. Wasser und 60 Proc. an in Weingeist von 80 Proc. löslichen Bestandtheilen enthält. Ein gewöhnlicher Suppenteller voll Suppe fasst etwa 800 Kubikcentim., bis zum innern Rand voll 850 Kubikcentim., welche 16 bis 18 Löffel voll ausmachen; rechnet man 1 Teller von 800 Kubikcentim. zu einer Portion Suppe, so fand sich, dass die Portion, durch Auskochen von Fleisch mit Wasser erhalten, nach dem einen Versuch 2,565 Grm. Fleischextract und nach einem zweiten Versuch 2,16 Grm. enthielt. Da nun das engl. Pfund 458,6 Grm. wiegt, so berechnet sich hieraus, dass man mit 1 Pfd. amerikanischen Fleischextracts

nach dem Versuche I. 179 Portionen,

„ „ „ II. 210 „

Fleischbrühe von der Beschaffenheit wie in unseren Haushaltungen darstellen kann. Nach dem gegenwärtigen Detailpreise des Pfundes Fleischextract ($3\frac{5}{6}$ Thlr.) berechnet sich mithin die Portion Suppe von der Stärke wie in dem Versuche I zu 7,7 Pfg., von der Stärke wie im Versuche II zu 6,6 Pfg. Um 179 Portionen einer solchen Fleischbrühe aus Fleisch darzustellen, würde man 39,7 Pfd. Fleisch und für 210 Port. (nach dem zweiten Versuch) 42 Pfd. Fleisch nöthig haben, und dieses Fleisch drei Stunden lang in fortdauerndem Sieden erhalten müssen. Es lässt sich nach v. Liebig mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, dass die Bestandtheile der Fleischbrühe, welche das Fleischextract enthält, den Nährwerth des Brotes ergänzen, so dass beide zusammen ein vollständigeres Nahrungsmittel darstellen, als das Brot an sich ist; dass z. B. für Soldaten in Fällen, wo die Zeit das Abkochen nicht gestattet, das Fleischextract mit Brot das einzige Ersatzmittel des Fleisches ist, was man besitzt, bedarf keiner weitem Beweisführung. In den Analysen des Fleischextracts von den verschiedenen Agriculturchemikern bemerkt man eine bedeutende Abweichung in dem Aschengehalte, welche, wie sich v. Liebig überzeugt hat, nicht etwa von einer Ungenauigkeit in den Aschenbestimmungen herrührt. Der Grund liegt darin, dass das Extract, wenn es auf Segelschiffen versendet, unter den Tropen längere Zeit unterwegs bleibt, flüssig wird und beim langsamen Erkalten ziemlich grosse Krystalle von saurem phosphorsaurem Kali absetzt; daher kommt es denn, dass eine Probe Extract, von dem obern Theile genommen, weniger Asche giebt, als vom Boden der Büchse. Dieser Ungleichheit ist jetzt vorgebeugt. Die Sendungen vom Juli an hat v. Liebig in ihrer Mischung ganz gleichförmig gefunden und das Extract enthält jetzt durchschnittlich 18 Proc. Phosphate. — Zum Schluss giebt v. Liebig eine Vorschrift zu einer Suppe, die in seiner Haushaltung eingeführt ist und vollen Beifall gefunden hat. Man nimmt 2 Quart preuss. (= 2,290 Liter) Wasser, setzt $\frac{1}{2}$ Pfd. grob zerschlagene Knochen (am Besten von Wirbeln oder Schenkelkopfknochen), oder statt der Knochen, welche frisch vom Metzger genommen eben so viel wie das Fleisch kosten, 2 Loth Ochsenmark zu, ferner die Suppengemüse, die man gerade zur Hand hat, und kocht bis zum Weichwerden der Gemüse, wozu etwas über eine Stunde genügt; man nimmt alsdann die Knochen aus dem Kochgefässe heraus und setzt 20 Grm. ($1\frac{1}{4}$ Loth Zollgewicht) amerikanischen Fleischextracts und die nöthige Menge Salz hinzu; damit ist die Suppe für 7 Personen fertig; das Fleisch, welches sonst dazu dient, hat man als Braten obenein. Niemand von allen, die diese Suppe gekostet haben, ist im Stande gewesen heraus-

zuschmecken, dass diese Suppe aus Fleischextract und nicht aus frischem Fleisch bereitet war. Man muss sich ganz besonders vor einem grössern Zusatz von Fleischextract hüten und sich genau an die Vorschrift halten, indem sonst die Suppe einen strengen Geschmack erhält, der minder angenehm ist.

E. Georges¹⁾ sucht Fleisch zu conserviren, indem er dasselbe in ein Bad aus 86 Th. Wasser, 10 Th. Kochsalz und 4 Th. Glycerinsäure oder *acide vineux* taucht. Die Glycerinsäure des Verf.'s wird durch Mischen gleicher Theile Salzsäure, Glycerin und Wasser dargestellt, *acide vineux* ebenso, nur ersetzt man die Salzsäure durch Alkohol. Auch könne man anstatt des genannten Bades ein anderes Bad aus schwefligen und unterschwefligsauren Salzen etc. etc. anwenden. Die imprägnirte Substanz wird gepresst und dann mit einer Schicht Fett überkleidet.

Ueber die Conservation des Fleisches, wie dieselbe bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 auftrat, erstatteten Bericht Payen²⁾ und Alexander Bauer³⁾ (o. ö. Professor am k. k. Polytechnicum zu Wien). Letzterer vortrefflich geschriebener Bericht insbesondere zeichnet sich durch Eingehen in die Details in die Conservationsmethoden aus.

Wie J. Mac Call und B. G. Sloper⁴⁾ u. A., so suchen auch Medlock und Bailey⁵⁾ Fleisch mit Hülfe von zweifach-schwefligsaurem Kalk zu conserviren. Bezüglich der Details sei auf die Abhandlung verwiesen.

Moigno⁶⁾ giebt in seinen „Les Mondes“ einen Bericht über das in Australien angewendete Verfahren der Fleischconservation mittelst Eis und Ammoniak. Der in den Anstalten der „Australischen Eis-Compagnie“ — einer Gesellschaft, deren Zweck die Conservirung von Fleisch mittelst Eis ist — angewendete Apparat genügt zur Erhaltung von 100 Tonnen frischen Fleisches. Er lässt sich sehr bequem an Bord von Schiffen anbringen, da sämtliche Stücke, aus denen er besteht, auseinander genommen und so gestaut werden können, dass sie einen verhältnissmässig sehr geringen Raum einnehmen. Ist der gedachte Apparat für Schiffe bestimmt, so

1) E. Georges, *Monit. scientif.* 1868 p. 184.

2) *Rapports du Jury international*, Paris 1868 Tome XI p. 157.

3) Oesterreich. Ausstellungs-Bericht. Wien 1868 Lieferung 7 p. 50.

4) Jahresbericht 1867 p. 509.

5) Medlock u. Bailey, *Chemic. News* 1867 p. 59; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 167; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 926.

6) Moigno, *Les Mondes* 1868 XVI p. 94; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 167; *Polyt. Centralbl.* 1868 p. 926.

werden die seinen hauptsächlichsten Theil bildenden Stücke im Zwischendecke aufgestellt, und dem letzteren wird ununterbrochen ein Strom frischer Luft zugeführt. Die grossen, zur Aufnahme des zu conservirenden Fleisches bestimmten Behälter stehen unterhalb dieser Theile. Das angewendete chemische Mittel ist käufliche, rectificirte Ammoniakflüssigkeit von bestimmtem Concentrationsgrade; dieselbe wird in besondere Cylinder, die sogenannten Separatoren, gefüllt. In jeden Separator tritt aus einem kleinen Dampfkessel Wasserdampf, welcher das Ammoniak erhitzt und rasch verflüchtigt; das auf diese Weise entwickelte Ammoniakgas wird durch eine Reihe von Röhren und Kühlschlangen in ein Bad von kaltem Wasser geleitet; der ihm beigemischte Wasserdampf wird durch die Abkühlung condensirt und das Gas somit ausgetrocknet. In diesem trockenen Zustande tritt es in einen eisernen Cylinder und wird in demselben durch einen genügend starken Druck in tropfbar flüssige Form gebracht, da es bekanntlich kein permanentes Gas ist. Schliesslich wird das auf diese Weise verflüssigte Ammoniak durch den Druck in einen der Fleischbehälter hineingepresst. Jedes dieser Reservoirs besteht aus zwei grossen Kästen, deren einer den anderen, den sogenannten Keller, mantelförmig so umgibt, dass zwischen den Wandungen beider Kästen ein leerer Raum bleibt. Der Keller ist mit einer so grossen Oeffnung versehen, dass ein Mann, der Fleischempfänger, hineingelangen kann. Der zwischen beiden Kästen befindliche Raum hingegen steht mit der äusseren Luft nicht in Verbindung, indem derselbe zur Aufnahme des in flüssige Form gebrachten Ammoniakgases dient. Sobald der Keller mit Fleisch gefüllt ist, wird das Mannloch mit einem getheerten Holzdeckel zugedeckt und hermetisch verschlossen, und dann wird der ganze doppelwandige Behälter mit Holzkohle oder mit einer Hülle von Gutta-percha umgeben. Das Verfahren ist im Wesentlichen das folgende: Das Ammoniak nimmt in seiner flüssigen Form nur einen sehr kleinen Theil des zwischen den Kästen befindlichen Zwischenraumes ein. Nachdem der Keller vollständig gefüllt und verschlossen ist, setzt man den geschlossenen Zwischenraum durch Drehen eines Hahnes plötzlich mit einem Wasserbehälter in Verbindung. In Folge der grossen Verwandtschaft des Ammoniaks zum Wasser wird nicht allein der Antheil des ersteren, welcher sich in Gasform in jenem Raume entwickelt hat, vom letzteren sofort absorbiert, sondern auch der flüssig gebliebene Antheil des Ammoniaks verflüchtigt sich ebenso rasch, und in Folge dieses Verflüchtigungsprocesses wird eine so bedeutende Wärmemenge absorbiert, dass die Temperatur des Kellers und seines ganzen Inhaltes beinahe bis zur Temperatur des schmelzenden Eises oder zu einem noch niedrigeren Grade sinkt. Bei einer solchen Temperatur hält sich das Fleisch unbegrenzt lange.

Zur Conservirung von Fleisch schlägt Martin¹⁾ (in Paris) neuerdings Aether vor. Bei einem Versuche über die Wirksamkeit dieses Mittels brachte er in sechs aus Weissblech angefertigte Büchsen rohes Ochsenfleisch und legte kleine, mit Aether getränkte Bäuschchen von Baumwollwatte rings um dasselbe; dann wurden die Deckel aufgelöthet, und die so vorgerichteten Büchsen auf einer mit Zinkblech beschlagenen Altane der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt. Nach 3 Monaten wurden die Büchsen geöffnet; das Fleisch fand sich noch frisch und eben so schön roth gefärbt, wie an dem Tage, an welchem es eingelegt war. Jedes Fleischstück wog 2 Zollpfund; es hatte sich keine Flüssigkeit ausgesondert; ebenso war die Form und das Gewicht aller Stücke unverändert geblieben. Das auf diese Weise conservirte Fleisch erleidet keine faulige Gährung; es ist stark mit Aether imprägnirt und der Geruch nach demselben bleibt selbst nach öfters wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser. Im Suppentopfe gekocht, hinterlässt es beim Essen im Munde einen eigenthümlichen, wahrscheinlich von der Entstehung eines neuen Aethers herrührenden Geschmack; seine Fasern erscheinen lose, getrennt, ohne Consistenz; beim Kauen glaubt man eine Substanz, ähnlich wie Feuerschwamm (!) zwischen den Zähnen zu haben, was unseres Erachtens freilich nicht besonders zur Empfehlung des Verfahrens spricht.

Das Verhalten des Fleischextracts zur Gerbsäure ist von A. Vogel²⁾ zum Gegenstand von Versuchen gemacht worden. Das Fleischextract, welches seit seiner billigen Herstellung mehr und mehr Eingang findet, soll bekanntlich frei von Leim sein. Um sich von der Abwesenheit eines Leimgehaltes im Fleischextract zu überzeugen, liegt der Gedanke nahe, die bekannte Reaction der Gerbsäure, welche mit Leim einen Niederschlag bildet, in Anwendung zu bringen. Verf. bemerkt darüber, dass er bisher noch kein Fleischextract im Handel angetroffen habe, dessen wässrige Lösung nicht durch Gerbsäure gefällt worden wäre; auch eine jede Fleischbrühe, sogar wenn das Fleisch nur ganz kurze Zeit mit warmen Wasser behandelt worden war, zeigte dieses Verhalten. Es wird als ein Beweis der richtigen Darstellung des Fleischextracts betrachtet, wenn sich über die Hälfte in Weingeist auflöst; aber auch diese weingeistige Lösung des Fleischextracts giebt stets einen bedeutenden Niederschlag mit Gerbsäure. Somit kann diese Reaction nicht von Leimsubstanz herrühren, indem diese, wie man weiss, nicht löslich ist. Der in Fleischextractlösung durch Gerbsäure entstehende Niederschlag kommt

1) Martin, Compt. rend. LXVI p. 369; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 334; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 348.

2) A. Vogel, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1868 p. 49; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 115; Chem. Centralbl. 1868 p. 399.

seinem äussern Ansehen nach den dadurch in Leimlösung erhaltenen ganz gleich. Er unterscheidet sich aber von der Verbindung des Leims mit Gerbsäure dadurch, dass er beim Erwärmen etwas leichter löslich erscheint. Die Fällung, welche in dem durch Weingeist gelösten Theile des Fleischextracts entsteht, rührt offenbar von einer Substanz her, welche mit dem Leime in der Eigenschaft, durch Gerbsäure fällbar zu sein, übereinstimmt, von demselben aber durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Da, wie schon bemerkt, auch eine jede Fleischbrühe durch Gerbsäure gefällt wird, so kann diese Reaktion keinen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des Leimgehaltes einer Fleischbrühe gewähren. Ueber die Natur dieses durch Gerbsäure aus weingeistiger Lösung fällbaren Körpers muss die Entscheidung fernerer Versuchen vorbehalten bleiben.

Ueber Liebig's Fleischextract giebt der neuere Quartalbericht von Gehe u. Comp.¹⁾ in Dresden folgende Notizen: „Von dem genannten Fleischextract führt das Haus sowol das deutsche, als das amerikanische und australische Produkt, es hat sich aber die Nachfrage fast ausschliesslich dem australischen Fleischextract von Robert Tooth in Sidney zugewendet, von welchem täglich die ansehnlichsten Quantitäten nach allen Richtungen zu versenden waren, während die anderen Gattungen nur noch unwesentlich abgegangen sind. Zu dieser glänzenden Aufnahme des australischen Extracts mag die regelmässige Ablieferung vorzüglich schöner, gleichmässiger Waare beigetragen haben, sowie das Factum, dass das australische Extract aus reinem Rindfleisch (und zwar nicht wilder, sondern gezüchteter Rinder der besten englischen Race), und nicht aus Rind- und Schafffleisch gemengt, wie das Extract der Fray Bentos-Compagnie, hergestellt worden ist, ein Umstand, auf welchen viele medicinische Autoritäten besonders hohen Werth legten. Die Liebig'schen Fleischextract-Pastillen haben sich ebenfalls schnell eingebürgert und wurden besonders nach den Gebirgsgegenden, Schweiz und Tirol, gesucht für Touristen. Neuerdings wurden auch Fleischextract haltende Bisquits zum Genuss für schwächliche Personen, Reconvalescenten dargestellt und an diese reihen sich eine ganze Anzahl von Fleischextract-Präparaten: Liebig's Fleischextract-Nahrung, Fleischextract-Cacaomasse, Fleischextract-Kaffee, Fleischextract-Delicatesse, Fleischextract-Stärkungsmittel, Fleischextract-Kraftgallerte, Fleischextract-Thee, Fleischextract-Kaffee-Essenz, auch Suppen und Saucen.“

J. Ch. Heusser u. G. Claraz²⁾ haben eine ausführliche Abhandlung geschrieben über Fleischproduktion und Fleisch-

1) Quartalbericht von Gehe u. Comp. in Dresden.

2) Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 159—172.

verwerthung in Buenos Ayres. Wir machen auf die gründliche, auf eigne Anschauung beruhende Arbeit aufmerksam.

In Bezug auf die Arbeiten von E. Frankland¹⁾ (unter Mitwirkung der Herren Wislicenus in Zürich und Ad. Fick in Würzburg), welche von Manchen als Beweise gegen Liebig's Theorie der Muskelarbeit angesehen werden, bemerkt J. von Liebig²⁾, dass sie auf unvollkommenen Vorstellungen über das Wesen des organischen Processes, um den es sich hier handle, beruhen. Man könne durch Verbrennung eines Stückes getrockneten Muskelfleisches ebenso wenig dessen Arbeitsleistung im lebenden Körper berechnen, wie die genannten Forscher es wollen, als sich durch Verbrennung einer getrockneten Biene der stundenlange Flug des Insectes, und die Arbeit die es leiste, indem es sein Körpergewicht meilenweit fortbewege, bestimmen lasse. Der Muskel im lebenden Körper verhalte sich ähnlich dem Apparat in einer Uhr, welcher die in ihm angesammelte Kraft nach und nach ausbebe; ein frischer Froschschenkel stelle einen solchen Apparat mit einer Hemmung, ein frisch ausgeschnittenes Froschherz ohne eine solche Hemmung dar; das Froschherz arbeite stundenlang fort, ganz wie im lebenden Körper; ein frischer Froschschenkel bewege sich sobald ein Reiz die vorhandene Hemmung aufhebe, und es liesse sich, wenn man kleine Gewichte anhänge, eine Arbeit mit einem solchen Froschschenkel verrichten, d. h. die Gewichte abwechselnd auf eine gewisse Höhe heben, ohne Blut und ohne Zufuhr irgend einer Nahrung.

Milch und Käse.

Die condensirte Milch³⁾ scheint eine gewisse Bedeutung erlangen zu wollen. Nachdem deren Fabrikation in der Schweiz bereits seit einigen Jahren betrieben wurde, hat sich seit 1868 auch im Zollverein eine Gesellschaft für die Herstellung dieses Handelsartikels gebildet, welche ihren Sitz in Kempten (im Algäu in Südbayern) genommen hat. Die zur Herstellung des Extracts verwendete Milch, welche der Schweizer Milch an Güte und Aroma nicht nachsteht, wird aus den Alpengegenden Bayerns bezogen. Die Eindickung der Milch geschieht, nach Zusetzung des für die Conservirung nöthigen Rohrzuckers, unter Anwendung von Dampfheizung im luftverdünnten Raum bei niederer Temperatur, ein Verfahren, wobei dieselbe an

1) Jahresbericht 1867 p. 213.

2) J. von Liebig, Allgem. Zeit. 1868 vom 12. Mai 1868 u. Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 342.

3) Württemberg. Gewerbebl. 1868 p. 355; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 571; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1471; Fürther Gewerbezeitung 1869 p. 8.

Qualität durchaus nichts verliert, und in Folge des raschen Verlaufs der Operation Säurebildung gänzlich vermieden wird. Durch Verdünnung des Extraktes mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser erhält man eine Rahmmilch, die vollständig der frischen Alpenmilch gleichkommt, und nur wegen des Zuckerzusatzes süßler schmeckt. Wenn nun auch der Preis des Extraktes gegenüber der gewöhnlichen Milch etwas hoch ist, so kommt neben der wesentlich besseren Qualität des Produktes doch vornehmlich noch der Umstand in Betracht, dass derselbe jeder Zeit zu Gebot steht, und dass kein Verlust durch Sauerwerden stattfindet, indem das Präparat in geschlossenen Büchsen Jahre lang, und in offenen Büchsen gegenüber der gewöhnlichen Milch immerhin sehr lange Zeit dem Verderben widersteht, ein Vorzug, der die condensirte Milch zum Mitführen auf Reisen sehr geeignet erscheinen lässt. Auch in der Kinderstube, sowie in dem Haushalt des Junggesellen, welcher seinen Kaffee selbst kocht, wird dieses Fabrikat willkommen sein. Nach der Analyse des Dr. Werner (Direktor des chemischen Laboratoriums in Breslau) enthält die condensirte Milch von Kempten in 100 Theilen an:

Wasser	20,81 Theile,
Fettstoff, Butter . . .	13,14 "
Milchzucker	17,93 "
Leichtlösliche Salze . .	2,14 "
Casein	12,21 "
Albumin	7,93 "
Unlösliche Salze . . .	1,73 "
Rohrzucker	24,11 "
<hr/>	
100 Theile.	

Auch über das Milchextrakt von Cham (Canton Zug) liegen Mittheilungen vor, so von Ladislaus von Wagner¹⁾ (welcher sich hauptsächlich der mercantilen Seite der Frage zuwendet) und von C. Karmrodt²⁾, welcher das Extrakt analysirte und dabei in 100 Theilen fand:

Butter (Fette)	8,67
Casein und Lactoprotein etc.	13,67
Milchzucker	10,82
Rohrzucker	40,48
Mineralbestandtheile . . .	2,23
Wasser	24,13
<hr/>	
100,00	

Nach Abzug des Rohrzuckers und Wassers bleiben somit 35,39

1) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868, Lieferung 7 p. 35.

2) C. Karmrodt, Wochenblatt der preuss. Annal. der Landwirthschaft 1868 No. 24; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 332; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 733; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1321; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 386.

Proc. für Bestandtheile der eigentlichen Milchtrockensubstanz und da gute Kuhmilch im Mittel 13,57 Proc. Trockensubstanz enthält, so enthalten 100 Grm. Milcheextrakt so viel von letzterer, wie 261 Grm. frischer Milch. Der Preis der concentrirten Milch ist ziemlich $4\frac{2}{3}$ Mal so hoch wie der Werth der Rohstoffe, ihre Bereitung also sehr gewinnbringend. Gegen das Milcheextrakt äussert sich C. Wiederhold¹⁾.

J. Erdmann²⁾ hat die A. Vogel'sche Milchprobe³⁾ einer genauen Prüfung unterworfen und gefunden, dass sie für die Voruntersuchung der Milch ganz empfehlenswerth sei.

Die atmosphärische Buttermaschine von H. Clifton⁴⁾ in Birmingham (und C. G. Müller in Blankenburg, u. a. patentirt im K. Sachsen, in Bayern, Württemberg, Weimar, Coburg-Gotha etc.) liefert Butter aus süsser Milch in 10 Minuten, aus Rahm in 5 Minuten. Sie besteht aus einem Blechcylinder, in den die Milch gebracht wird und einer Röhre. Die Röhre hat am untern Ende einen siebähnlich durchlöchernten Boden und am obern Ende ein Ventil, welches beim Aufheben der Röhre Luft einlässt, hingegen beim Niederdrücken sich schliesst. Der Kolben wird im Cylinder auf- und niederbewegt, wobei die Scheibe immer unter dem Niveau der Milch bleiben muss. Wird der Kolben, und vermöge der Scheibe natürlich auch ein Theil der Milch emporgehoben, so entsteht unter der Scheibe ein luftverdünnter Raum, welcher sich aber sofort wieder mit Luft füllt; denn, wie erwähnt, öffnet sich beim Heben des Kolbens das Ventil zum Durchzug der Luft, schliesst sich jedoch wieder, sobald der Kolben nach abwärts gedrückt wird. Die auf diese Weise unten angesammelte Luft entweicht nun durch die Milch und erzeugt dabei eine Reibung der Fettkügelchen, welche die Butter enthalten, sodass die Hüllen derselben sich ablösen und die Vereinigung der so befreiten Buttertheilchen zu einem festen Körper gestatten sollen.

Ueber die Schweizerkäse und ihre Fabrikation sind der Redaktion des Jahresberichtes von P. Bolley⁵⁾ und von Dr. O. Lindt⁶⁾ (Direktor der landwirthschaftlichen Versuchsstation in der Rüti bei Bern) Beiträge zugekommen, die wir im Nachstehenden auszugsweise mittheilen. Die bevorzugten und in überwiegender Menge fabricirten

1) C. Wiederhold, Kurhess. Gewerbebl. 1868 No. 67 p. 1130.

2) J. Erdmann, Archiv der Pharm. CXXXII p. 220; Zeitschrift für analyt. Chem 1868 p. 384.

3) Jahresbericht 1863 p. 550; 1866 p. 484.

4) H. Clifton, Hess. Gewerbebl. 1867 p. 324; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 351; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 48.

5) P. Bolley, Technischer Bericht über die Bethheiligung der Schweiz an der internationalen Ausstellung von 1867. Bern 1868 p. 300.

6) R. Schatzmann, Generalbericht über die erste schweizerische Milchproduktenausstellung in Bern 1867. Aarau 1868 p. 56.

Schweizerkäse sind die Greyerzer und Emmenthaler. Sie sind als fette Süsmilch-Hartkäse zu charakterisiren. Die Fabrikation der beiderlei Käsesorten ist nicht stark verschieden. Die Greyerzer-Käse werden bei etwas niedrigerer Temperatur „gelabt“ oder zum „Dickem gelegt“, d. h. die Labflüssigkeit wird der Milch bei 30—32° C. zugesetzt, während man bei der Emmenthaler Methode eine um wenige Grade höhere Temperatur abwartet, dagegen wird bei der Greyerzer Fabrikation eine höhere Temperatur zum „Brühen“ und zwar 70° C. angewendet. Wenn, wie neuere Untersuchungen, deren Abschluss jedoch nicht erreicht scheint, darthun sollen, dass die Käsebildung, d. h. die Ueberführung des Caseins in geronnenen Zustand durch die Labflüssigkeit, in der Einwirkung eines dem Lab' eignen Gährungspilzes besteht, so hängt die mehr oder minder vollkommene Abscheidung des Caseins der Milch von der Menge des Labs und von der Dauer seiner Einwirkung ab. Durch die Greyerzer Methode wird etwas mehr Casein in das Gerinnsel gebracht als durch die Emmenthaler; die höhere Temperatur des Brühens bringt es mit sich, dass etwas Fett durch die Schmelzung desselben wieder aus dem Teig austritt, und sie bedingt zugleich den Kern, den etwas stärkern Zusammenhang der Paste. Die Caseinflocken vereinigen sich mehr durch höheres Erwärmen. Die gleiche Wirkung wird durch Kochsalz hervorgebracht. Daher wird durch das allmälige Einführen von Kochsalz in den fertigen Käse eine Zusammenziehung der Paste und die Löcherbildung, das „Oeffnen“, bewirkt. Beim „Reifen“ des Käses erfolgt leicht Aufblähen der Paste, wenn die chemischen Umwandlungen des Caseins, des Fettes und der Milchzuckerspuren, die in demselben nie fehlen werden, nicht gemässigt werden durch niedrige Temperatur und Kochsalzeinführung, und diese Erscheinung tritt um so mehr ein, je weniger compact die Caseinflocke beim Gerinnungsprocess selber geworden ist. Wahrscheinlich rührt von diesen Bedingungen die Erscheinung her, dass die Greyerzerkäse auf der Färbseite concav werden, während die Emmenthaler schwach convex sind. Bei letzterm ist der Kern anfänglich weniger dicht, daher zum Blähen etwas geneigter. Wichtiger als diese äussere Erscheinung ist der Unterschied in der Zusammensetzung, wie aus einer Reihe von Analysen, die O. Lindt ausführte, hervorgeht. Von dem besten der bei der Berner Milchproduktenausstellung (1867) vorhanden gewesenenen Käse enthielten:

	<i>Fette Emmenthaler.</i>			<i>Fette Greyerzer.</i>	
	a. 1. Preis.	b. 2. Preis.	c. 3. Preis.	a. 1. Preis.	b. 2. Preis.
Wasser . . .	37,44	36,70	34,92	34,57	35,74
Fett . . .	30,64	30,40	31,26	29,12	29,95
Casein . . .	28,54	28,98	29,88	32,51	30,64
Salze . . .	3,38	3,88	3,94	3,80	3,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es ist also der Fettgehalt der Greyerzerkäse etwas geringer, dagegen der Caseingehalt etwas grösser. Die Greyerzerkäse sind gewöhnlich etwas kleiner als die Emmenthaler, sie zeigen auch häufig nicht dieselben „Augen“, d. h. Höhlungen wie letztere, was man übrigens an dieser Käsesorte weniger begehrt. Es herrscht einige Unsicherheit des Urtheils, ob die Käse aus den Alpen aromatischer, wohlgeschmeckender seien, als die der Ebene. Ganz vorurtheilsfreie Stimmen erklären, dass der Unterschied unmerklich sei. Dass das bei den Alpenkäsen stattfindende langsamere Reifen, was vielleicht mehr den kühleren Gährungslokalitäten, als der Milchbeschaffenheit zuzuschreiben ist, einige Modifikation des Geschmacks hervorbringt, ist indessen nicht unwahrscheinlich. Die Viehräzen scheinen von geringem Einfluss zu sein. Ueppiges, saftiges Futter bringt sowol im Thal als auf der Alp schön gelbgefärbte Käse hervor. Bei trockenem Futter und Heu werden die Käse weiss. Am nächsten steht diesen beiden Käsearten der Simmenthaler, ein Hartkäse oder Reibkäse, der nicht sowol durch die Fabrikation als durch Lagerung und Trocknen in seinen Eigenschaften von den obigen abweicht. Ein Hartkäse aus dem Simmenthal enthielt nach O. Lindt:

Wasser . . .	24,17
Fett . . .	37,51
Casein . . .	33,37
Salze . . .	4,95
	<hr/>
	100,00

Halbfette und magere Käse werden sowol im Westen (Canton Waadt) als in der Centralschweiz, den kleinen Cantonen und in den Graubündneralpen gemacht. Es erfolgt bei deren Darstellung, wie es der Name mit sich bringt, theilweise oder gänzliche Abrahmung der Milch vor dem Käsen. Diese Käsesorten gehen wenig in den ausländischen Handel, sie werden vielmehr im Lande selbst consumirt. Sie sind gewöhnlich von kleinerer Dimension und haben nicht selten etwas bitterlichen Geschmack.

Drei Analysen, ebenfalls von O. Lindt ausgeführt, ergeben:

	A. Halbfetter <i>Ober-Engadiner.</i>	B. Halbfetter <i>Simmenthaler.</i>	C. Magerer <i>Emmenthaler.</i>
Wasser	47,30	41,02	47,67
Fett	11,40	8,43	3,40
Casein	36,34	48,37	49,16
Salze	4,95	2,18	3,77
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00	100,00

Es ist hier am Orte, zu bemerken, dass in den Käsen, die unter dem Namen „fette Käse“ vorkommen, nicht immer sämtliche in der Milch enthaltene Butter sich findet. Es soll, abgesehen von dem

Nebengewinn an Butter, häufig der Bestimmungsgrund für theilweise Entrahmung die Beobachtung sein, dass der Gährungsprocess in sehr fetten Käsen viel schwieriger zu leiten sei. Als Beweis, dass die Entrahmung in der Regel nur in bescheidenem Maasse vorgenommen werde, kann man die Analyse der oben bezeichneten fetten Emmenthaler- und Greyerzerkäse gelten lassen, da in diesen das Verhältniss zwischen Fett und Casein in nicht weitern Grenzen schwankt, als in der Milch selber, und kleine Unterschiede auf die abweichenden Methoden der Darstellung zurückgeführt werden können. Die Analysen der mageren und halbfetten Käse erweisen den geringern Werth dieser Sorten nicht nur durch die Fettabnahme, sondern auch durch den 6—10 Proc. höhern Feuchtigkeitsgehalt. Bei den dermaligen Käsepreisen kann ein grosser Vortheil in der Entrahmung und dem Butterverkauf nicht gefunden werden; die Darstellung magerer Käse wird, wie versichert wird, auch darum abnehmen, weil man sie, trotz geringen Preises, in dem Handel nicht begehrt.

Von *Weichkäsen* sind hauptsächlich zwei Arten zu einem gewissen und wie uns dünkt wol verdienten Rufe gelangt. Der Bellelaykäse. *tête de moine* (im bernischen Amtsbezirk Münster im Jura) ist ein in der Paste weicher, zum Streichen geeigneter, sehr wohlschmeckender Käse. Auffallend, dass trotz der Weichheit desselben die Analyse nur einen Wassergehalt erwies, der nicht höher als der der festen fetten Schweizerkäse ist. Sie ergab

Wasser . .	37,59
Fett . . .	30,05
Casein . .	28,88
Salze . . .	3,48

100,00

Das Verhältniss von Fett zu dem Casein spricht nicht für die Annahme, die man oft aussprechen hört, es werde der Rahm der Abendmilch zu der ganzen Morgenmilch genommen, also künstlich der Fettgehalt vermehrt. O. Lindt macht mit Recht darauf aufmerksam, dass der höhere Preis des Bellelaykäses der Fettvermehrung, d. h. der Entwerthung der Abendmilch nicht entspreche. Nach dem Urtheil Kundiger darf sich diese Käsesorte keck neben die feinsten Streichkäse stellen.

Der *Vacherin*, ein im Canton Freiburg gemachter Schachtelkäse, in flachern Kuchen vorkommend, weicher und schärfer als Bellelay, ist der am höchsten im Preise stehende Schweizerkäse. Er enthält, nach Lindt

Wasser . .	45,87
Fett . . .	27,21
Casein . .	25,29
Salze . . .	1,63

100,00

Er ist im Sommer leicht zerfliesslich und hat für den küssern Handel geringere Bedeutung.

Backsteinkäse (Façon Limburger) ist kein normales schweizerisches Produkt. Man hat aber, da derselbe in den östlichen Theilen der Schweiz, wo der Bierconsum grösser ist, vielfach begehrt und eingeführt wird, an verschiedenen Orten seine Fabrikation versucht, und gelangte zu ganz befriedigenden Resultaten.

Ein bayerischer Backsteinkäse ergab: Ein im Canton Bern fabricirter:

Wasser	45,24	35,80
Fett	28,16	37,40
Casein	23,14	24,44
Salze	8,46	2,36
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Im Uebrigen müssen wir auf die Originalarbeiten selbst verweisen, die treffliche Winke über den volkswirtschaftlichen Theil der Käsefabrikation enthalten.

Poggiale¹⁾ bespricht die Käse auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867, ebenso Lad. von Wagner²⁾. Die Käsefabrikation in Roquefort und die Möglichkeit der Herstellung des Roquefort-Käse in Deutschland (mit Bezug auf die Dornburg in Nassau und die früheren Arbeiten von Blondeau³⁾), erörtert eingehend Emil Sommer⁴⁾. R. Wagner⁵⁾ macht auf die Jura-höhlen Oberfrankens zu gleichem Zwecke aufmerksam.

Fette Oele.

Zum Raffiniren fetter Oele empfehlen de Keyser und Comp.⁶⁾ Digestion des Oeles mit Ammoniak (1000 Th. Oel, 6 Th. Ammoniak, 6 Th. Wasser). Eugen Dietrich⁷⁾ will fette Oele bleichen, indem er dieselben mit übermangansauem Kali und dann mit Salzsäure behandelt⁸⁾.

Ueber die Extraktion der Oele mittelst Schwefel-

1) Rapports du Jürý international. Paris 1868 XI p. 134.

2) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868 Lieferung 7 p. 42.

3) Jahresbericht 1863 p. 552; 1865 p. 549 u. 553.

4) Emil Sommer, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 253 u. 265.

5) R. Wagner, Technolog. Studien. Leipzig 1868 p. 107.

6) Génie industriel 1868 p. 194; Monit. scientif. 1868 p. 185; Dingl. Journ. CXCI p. 254; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 138.

7) Eugen Dietrich, Wittstein's Vierteljahresschrift 1868 p. 437; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 185; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1344; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 88; Polyt. Notizbl. 1868 p. 237.

8) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 397; 1859 p. 600; 1860 p. 456.

kohlenstoff¹⁾ (mit Beziehung auf die Pariser Industrieausstellung) haben Notizen gebracht F. Loy²⁾, J. A. Barral³⁾ und C. Thiel⁴⁾. Auch Heyl⁵⁾ beschäftigt sich mit dem nämlichen Gegenstande.

A. Casselmann⁶⁾ hat eine kritische Arbeit geliefert über die Methoden der Prüfung der fetten Oele, die zu einem Auszuge nicht geeignet ist.

Tabak.

G. L. Ulex⁷⁾ untersuchte das v. d. Porten'sche Tabakpapier⁸⁾ und fand darin die Bestandtheile der natürlichen Tabakblätter (mit 0,31 Proc. Nicotin). A. Vogel⁹⁾ hat seine Arbeiten über die Verbrennungsprodukte des Tabaks¹⁰⁾ fortgesetzt.

Die statistischen und finanzwirthschaftlichen Verhältnisse des Tabaks sind bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 zum Theil gründlich beleuchtet worden, so von J. Krükl¹¹⁾, von Barral¹²⁾, von Cavaré fils¹³⁾, von R. Wagner¹⁴⁾, von J. Maehrlen¹⁵⁾ und der Ausstellungs-Commission des Königreichs Italien¹⁶⁾.

Technologie des Wassers.

α) Anwendung des Wassers. J. C. Lermer¹⁷⁾ bespricht die Anwendung von Fettsubstanzen gegen Kesselsteinbildung.

-
- 1) Jahresbericht 1866 p. 492; 1867 p. 519.
 - 2) Oesterreich. Ausstellungs-Bericht. Wien 1868 Lieferung 7 p. 47.
 - 3) Rapports du Jury international. Paris 1868 XI p. 106.
 - 4) C. Thiel, Cultor-Ingenieur 1868 p. 179.
 - 5) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 118.
 - 6) A. Casselmann, Pharm. Zeitschrift für Russland 1867 No. 5; Zeitschrift für analyt. Chemie 1867 p. 479.
 - 7) G. L. Ulex, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 435; Polyt. Centralbl. 1868 p. 702.
 - 8) Jahresbericht 1855 p. 247; 1859 p. 456.
 - 9) A. Vogel, Illustr. Gewerbezeit. 1867 p. 385; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 5.
 - 10) Jahresbericht 1859 p. 457.
 - 11) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868 Achte Lieferung p. 356.
 - 12) Rapports du Jury international. Paris 1868 VI p. 374.
 - 13) Rapports du Jury international. Paris 1868 VIII p. 411.
 - 14) Technolog. Studien. Leipzig 1868 p. 123.
 - 15) Joh. Maehrlen, Die Besteuerung des Tabaks im Zollverein, Stuttgart 1868.
 - 16) L'Italie économique. Florence 1867 p. 134.
 - 17) J. C. Lermer, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 441; CLXXXVIII p. 341; Polyt. Centralbl. 1868 p. 607, 922; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 174.

Das Bestreichen der Kesselwandungen mit Graphit, Theer und Fett behufs Verhütung der Kesselsteinbildung wurde namentlich von Sibbald (dessen sog. Metalline aus 1 Th. Talg, 1 Th. Graphit und $\frac{1}{8}$ Th. Holzkohlenpulver besteht) in die Praxis eingeführt. Versuche über die Anwendung von Talg sowie Stearin zu gleichem Zweck haben, im Widerspruch mit mehrfachen anderseitig ausgesprochenen Besorgnissen, die günstigsten Resultate gegeben. Die vier Kessel in einem grossen industriellen Etablissement werden bereits seit $1\frac{1}{2}$ Jahren nach Verlauf von je 6—8 Wochen mit Talg ausgeschmiert und zeigt keiner derselben bis jetzt eine Beschädigung. Gegen die Anwendung des Fettes als Kesselsteinmittel, und dasselbe als Urheber baldiger Zerstörung des Kessels und gefährlicher Explosionen bezeichnend, haben sich in neuerer Zeit namentlich R. Peters, Renner, E. Schmidt, Bolley und R. Weber¹⁾ ausgesprochen. Peters, Renner, Schmidt und Weber beobachteten sämtlich energisches Angegriffenwerden der Kesselbleche beim Speisen der Dampfkessel mit fetthaltigem Condensationswasser. Diese Uebelstände hörten in den Beobachtungen von Schmidt und Weber auf, als für dieselben Kessel fettfreies Wasser zur Speisung angewendet wurde. In allen diesen Fällen gelangte das Fett offenbar in nur sehr geringer Menge in die Kessel und scheinen daher die eingetretenen Folgen, gegenüber des Verf.'s mehrjährigen Erfahrungen bei Anwendung grösserer Mengen von Fett, auf eine spezifische Wirkungsart des Fettes in homöopathischer Dosis hinzuweisen. E. Schmidt und Weber glauben in den bei der Anwendung von Talg entstehenden Kalkseifen, indem sich dieselben an die Kesselwandungen anlegen und so eine Ueberhitzung derselben veranlassen, die Ursache gewisser Kesselexplosionen gefunden zu haben. Des Verf.'s Erfahrungen widersprechen dieser Annahme. Der von dieser Verwendung des Talges resultirende Kesselstein stellt eine knollige, theils tuffartige, theils dichte und mit wenigen elliptischen Höhlungen versehene Masse dar, welche in Folge der eingehüllten unorganischen Substanz in Wasser untersinkt, wogegen reine Stearinsäure oder Talg auf Wasser schwimmen; seltener erhielt man einen schwimmenden Kesselstein. Während Stearinsäure oder Talg im siedenden Wasser schmilzt, bleibt dieser Kesselstein dabei vollkommen fest; erst bei höherer Temperatur (130 bis 150° C.) beginnt derselbe unter Schwärzung teigig zu werden und schmilzt endlich seifenartig, wobei er sich zu schimmernden Fäden, ähnlich dem gebleichten Schellack, ausziehen lässt. Das in verschiedenen Proben im lufttrocknen Zustand 11—13 Proc. Wasser aufweisende Untersuchungsmaterial wurde bei 120° C. bis zur Constanz

1) Jahresbericht 1858 p. 224, 226; 1866 p. 516.

im Gewicht getrocknet, und dann der Gehalt an Fettsäuren und unorganischen Substanzen darin bestimmt. Es ergaben dabei vier, schon durch ihr äusseres Ansehen leicht als verschieden zu erkennende Proben folgende Zahlenwerthe:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.
Fettsäuren	84,6	81,45	88,19	88,89
anorganische Substanzen	15,4	18,55	16,81	11,11
	100,0	100,0	100,0	100,0

Mit Nr. 4 wurde beispielsweise eine vollständigere Untersuchung der unorganischen Substanzen durchgeführt und hierbei, berechnet auf die lufttrockene Substanz, folgende Zahlen erhalten:

Nr. 4.	
Fettsäuren	77,70
Kalk	7,49
Magnesia	0,68
Eisenoxyd	1,52
Kieselsäure	0,07
Wasser	12,50
	<hr/> 99,91

Ausserdem fanden sich darin Spuren von Schwefelsäure, Kupferoxyd, Manganoxydul, Thonerde, Phosphorsäure und Kohlensäure. Der Fettgehalt in dem untersuchten Material war also so beträchtlich, dass man wohl sagen kann, dasselbe bestand wirklich aus Fett, resp. Fettsäure. In dem von R. Weber untersuchten Kesselstein betrug dagegen der Fettgehalt nur 3,5—5,5 Proc. und jedenfalls bedingt dieser quantitative Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verschiedenen Kesselsteine auch den Unterschied in den so gänzlich verschiedenen Erfolgen. Wenn R. Weber indess aus dem Ergebnisse seiner Untersuchung weiter den Schluss zieht, dass auch fetthaltige Gemische, welche zur Verhütung des Kesselsteinabsatzes empfohlen worden sind, verwerflich seien, so glaubt der Verf. der unbedingten Fassung dieses Ausspruches auf Grund seiner mehrjährigen Beobachtungen geradezu widersprechen zu müssen und ist demselben auch kürzlich von einem andern Etablissement mitgetheilt worden, dass sich Fett als Mittel gegen den Kesselstein seit langer Zeit ausserordentlich bewähre.

Der Baker'sche Anti-Incrustator ¹⁾ ist auch im Jahre 1868 zum Gegenstande eingehender Erörterungen gemacht worden, so von G. Mack ²⁾ u. C. Karl ³⁾ u. A. Es geht daraus hervor, dass die

1) Jahresbericht 1867 p. 527.

2) G. Mack, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 396; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 145.

3) C. Karl, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 273 u. 447.

Angelegenheit, über welche sich Stimmen *pro* und *contra* hören lassen, bei weitem noch nicht spruchreif ist.

A. Ortolan¹⁾ beschreibt die von Jouslin constrairte Kette zum Beseitigen des Kesselsteins von der äusseren Oberfläche der Siederöhren. Die Kette wird um die Röhren herumgewickelt und auf denselben hin- und-hergezogen, wodurch der Stein von den Röhren abbröckelt.

In einer ausführlichen Arbeit über die Beschaffenheit der Brunnenvässer in Rostock, beleuchtet Fr. Schülze²⁾ die Methoden zum Weich-machen von Wasser, welche zum Theil sehr einfach und billig auszuführen sind, aber doch im Allgemeinen wenig in Anwendung kommen, während die Klagen über die nachtheiligen Wirkungen des harten Wassers ausserordentlich häufig sind. Am leichtesten sind der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia zu beseitigen, von denen besonders der erstere überwiegenden Antheil an der Härte der gewöhnlichen Wasser hat. Der kohlensaure Kalk ist in etwas mehr als 10,000 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in ca. 8900 Th. kochenden Wassers löslich. Durch Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wird die Löslichkeit abgeschwächt auf das Verhältniss von 1 Th. kohlensaurem Kalk, welcher in 65,000 Th. Wasser gelöst bleibt; hieraus erklärt es sich, dass Wasser, welches mit Ammoniak versetzt ist, beim Gebrauch zum Waschen von Händen und Gesicht eine so ausserordentlich weiche Beschaffenheit zeigt. Gegenwart von Kohlensäure in dem Wasser erhöht die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes dahin, dass, wenn das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und unter dem einfachen Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt ist, ungefähr das Achtfache der ohne Mitwirkung freier Kohlensäure löslichen Menge an kohlensaurem Kalk darin enthalten sein kann. Durch Kochen wird die Kohlensäure aus dem Wasser entfernt, und mit ihr die ganze Menge des durch ihre Vermittelung gelöst gewesenen kohlensauren Kalkes. Von der kohlensauren Magnesia gilt Aehnliches wie vom kohlensauren Kalk. Neben der Anwendung des Kochens zum Erweichen des Wassers empfiehlt sich ein anderes, meistens noch leichter ausführbares Mittel: das Vermischen des Wassers mit so viel Kalkmilch, dass die freie Kohlensäure durch Kalk gebunden und der so neu gebildete kohlensaure Kalk zugleich mit dem durch die Kohlensäure gelöst gewesenen niedergeschlagen wird. Das hierdurch oder durch Kochen erweichte Wasser wird nicht eher in

1) Annal. du Génie civil 1867 Septbr. p. 554; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 129.

2) Fr. Schülze, vom Verf. eingesendet (im Auszuge Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 197; Deutsche Industriezeit 1868 p. 232; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1123).

Gebrauch genommen werden dürfen, als bis der gefüllte kohlensaure Kalk sich nebst etwaiger Magnesia, auch wol einem Theil der organischen Substanz und gelöst gewesenem Eisenoxydul, gehörig abgesetzt hat, was ziemlich schnell zu geschehen pflegt. Wie viel Kalkmilch für ein bestimmtes Wasser zu nehmen sei, ist durch einen besonderen Versuch festzustellen, dessen Ergebnis natürlich nur so lange maassgebend sein kann, als sich die Beschaffenheit des Wassers nicht ändert. Weder durch Kochen, noch durch Kalkmilch wird derjenige Kalkantheil aus dem Wasser gefällt, welcher als gelöster Gyps oder Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk etc. darin enthalten ist; aus allen Magnesiumverbindungen wird durch Kalk Magnesia abgeschieden. Das blosse Kochen des Wassers reicht daher nur dann zum Weichmachen aus, wenn die Erden ausschliesslich als kohlensaure Salze darin enthalten sind; von den nach dem Kochen gelöst bleibenden Erdsalzen werden durch Kalk nur die Magnesiumverbindungen so zersetzt, dass der auf diese kommende Theil der Härte beseitigt wird. Zusatz von kohlensaurem Natron zu einem Wasser, welches lösliche Kalk- und Magnesiumsalze enthält, fällt den Kalk als kohlensauren Kalk, minder vollständig die Magnesia, letztere als basisch-kohlensaures Salz; die mit beiden Erden verbunden gewesenen Säuren bleiben als Natriumverbindungen gelöst. Enthielt das Wasser freie Kohlensäure, so verhindert diese die Vollständigkeit der Fällung in so weit, als sie das Gelöstbleiben von kohlensauren Erden vermittelt; ein entsprechend reichlicher als aus dem Härtegrade des Wassers berechneter Zusatz von kohlensaurem Natron würde zweifach-kohlensaures Natron bilden, welches, wenn auch noch überschüssiges neutrales kohlensaures Natron hinzukäme, die Fällung des Kalkes nicht wesentlich und noch weniger die der Magnesia vervollständigen würde.

Mit Rücksicht auf die Magnesia hat man neben dem kohlensauren Natron eine Beigabe von Natronwasserglas (für je 1 Th. Magnesia auf 100,000 Th. Wasser eine Quantität Wasserglas, welche 3 Th. Kieselsäure enthält) empfohlen.

Als das zweckmässigste Mittel, Wasser, worin ausser kohlensauren Erden noch Gyps und andere lösliche Kalk- und Magnesiumsalze enthalten sind, weich zu machen, empfiehlt der Verf. die combinirte Anwendung von Aetzkalk und Soda; die Berechnung der Menge beider ergibt sich aus der an einer Portion des Wassers vorausgegangenen Ermittlung zuerst des Quantums Kalk, welches zur Fällung der freien Kohlensäure, sowie der mittelst dieser gelösten kohlensauren Erde und der Magnesia erforderlich ist, und sodann des nach dieser Fällung übrig gebliebenen Härtegrades; nach dem letzteren bemisst sich der nöthige Zusatz von kohlensaurem Natron. Der Techniker, welcher in dergleichen Ermittlungen nicht geübt ist, thut wohl, wenn er deshalb

die Hülfe eines erfahrenen Chemikers angeht, indem er demselben wegen des betreffenden Wassers die Fragen vorlegt: 1) Welches ist der gesammte Härtegrad des Wassers? 2) Wie viel reiner Aetzkalk gehört auf eine Maasseinheit, etwa auf 1 Kubikfuss, des Wassers, um Alles zu fällen, was durch Kalkmilch fällbar ist? 3) Wie viel reiner Aetzkalk ist in dem zur Verfügung stehenden gebrannten Kalk enthalten? Um wie viel mehr ist von letzterem zu nehmen, damit der ad 2 gefundenen Kalkmenge entsprochen werde? 4) Wie gross ist die Zahl der Härtegrade, welche bleibt, nachdem der Kalk, soweit als es durch ihn geschehen kann, erweichend gewirkt hat? Welche Menge von krystallisirter, resp. entwässerter Soda berechnet sich daraus auf die angenommene Volumeneinheit des Wassers, um das Weichmachen zu vollenden? Bei der Anwendung von Kalk und Soda wird der Kalk gelöscht und vor dem Zusetzen zum Wasser mit einer kleineren Menge Wasser zu homogener Kalkmilch zerrührt; die Soda wird einfach vorher im Wasser gelöst. Meistens wird es genügen, die bemessenen Portionen von Kalkmilch und Sodalösung gemeinsam zum Wasser zu giessen und durch Umrühren gleichmässig darin zu vertheilen; in manchen Fällen könnte es jedoch wirksamer sein, dass man erst die Kalkmilch wirken lasse, und erst, nachdem der durch sie gebildete Niederschlag sich abgesetzt hat, die Soda zusetze. Vollkommenste Enthärtung, wenn eine solche in einzelnen Fällen erwünscht sein könnte, würde sich durch Zusatz von Seifenlösung zu dem Wasser, welches durch Kochen oder durch Kalk, resp. Kalk und Soda möglichst weich gemacht ist, erreichen lassen.

P. Fritzsche¹⁾ bespricht die Verbreitung salpetersaurer Salze in den Brunnenwässern. Man hat in neuerer Zeit die Verbreitung der Salpetersäure im Boden und in den Gewässern im landwirthschaftlichen Interesse sorgsam verfolgt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass alles Ammoniak, welches im porösen Erdreiche nach der Verwesung der stickstoffhaltigen Körper erzeugt wird, nach und nach zu Salpetersäure und Wasser verbrennt, wobei zuerst salpetersaures Ammoniak, und später, durch Umsetzung mit den im Boden vorhandenen Salzen fixer Basen, salpetersaures Kali, und vorzugsweise salpetersaurer Kalk gebildet werden. Die Versuche über die der Feinerde des Bodens eigenthümliche Kraft der Absorption haben ferner dargethan, dass die Salpetersäure nur in äusserst geringen Mengen von der Feinerde absorbirt wird, von welcher Regel nur die sehr eisenreichen Erden eine Ausnahme machen. Daher kommt es, dass alle Drain- und Rieselwässer, welche aus einem Ackerboden ab-

1) P. Fritzsche, Chem. Centralbl. 1868 p. 513; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1278; Polyt. Notizbl. 1868 p. 254.

ziehen, stets deutlich nachweisbare Mengen salpetersaurer Salze enthalten, und dass von solchen auch kein Bach- und Flusswasser frei zu sein pflegt. Bei einem solchen Verhalten der salpetersauren Salze kann man offenbar aus dem Reichthum und der Armuth von Wässern, welche in Brunnen sich ansammeln, einen Schluss darauf ziehen, ob sie durch Zuflüsse naheliegender Gruben, Kloaken oder Schlessen verunreinigt werden oder nicht. Ein ungewöhnlich grosser Gehalt an salpetersauren Salzen in einem Brunnen lässt immer voraussetzen, dass in der Nähe desselben organische Materien in Verwesung übergehen, und ist dies dauernd der Fall, so darf man wohl annehmen, dass das Wasser eines solchen Brunnens auch ausserdem noch durch andere Verwesungsprodukte inficirt und unsauber geworden ist, wenn sich solche nach durch die Analyse nur schwierig nachweisen und charakterisiren lassen.

Aufmerksam auf diesen Punkt geworden durch den schlechten Geschmack, den ein Brunnenwasser in Leipzig annahm, hat der Verf. denselben auf seinen Gehalt an salpetersauren Salzen untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Rückstand, den 1 Liter Wasser beim Eindunsten hinterliess, schon bei mässigem Erhitzen dichte rothe Dämpfe entwickelte. Das Wasser und der Rückstand reagirten vorher durchaus nicht sauer, so dass die Zersetzung der Salpetersäure lediglich nur durch die Einwirkung organischer Substanzen auf dieselbe bei der höheren Temperatur erfolgt sein kann. Es liegt hier jedenfalls ein Beispiel vor, wo das Vorkommen einer grösseren Menge von salpetersauren Salzen mit der gleichzeitigen Gegenwart von Fäulnissprodukten organischer Substanzen verbunden ist. Der Verf. hat, weil über die Frage nach der Reinheit der Trinkwässer in neuerer Zeit allseits in gesundheitspolizeilicher Hinsicht, und besonders in Leipzig zur Zeit der Choleraepidemie vielfach verhandelt worden ist, 12 Brunnen daselbst in der Absicht auf ihre Gehalte an Salpetersäure untersucht, um sich zuerst überhaupt davon zu überzeugen, ob die Trinkwässer Leipzigs in solcher Beziehung wesentliche Verschiedenheiten zeigen, und ob sich eine Infiltration von den Inhalten der Schlessen (Abzugscanäle) in die Brunnen nachweisen lässt, sowie endlich, ob und in wie weit in gleicher Beziehung das Wasser der neuerdings daselbst angelegten Wasserleitung, welche jetzt die Stadt mit Wasser versorgt, den Wässern der städtischen Brunnen vor- oder nachsteht. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass in der That verhältnissmässig grosse Verschiedenheiten in den Salpetersäuregehalten der verschiedenen Leipziger Trinkwässer sich zeigen, wie der Verf. in einer Tabelle nachweist, in welcher er die Resultate seiner Analysen zusammengestellt hat. Unter 12 von ihm untersuchten Trinkwässern befand sich nur *ein einziges*, bei welchem in dem Rückstande von 1 Liter keine Salpetersäure mehr

nachgewiesen werden konnte. Am reinsten fand er nächst diesem das Wasser der Wasserleitung. Diejenigen Trinkwässer, welche sich durch einen besonders hohen Salpetersäuregehalt auszeichneten, lagen in der That meist alle in geringen Entfernungen (20 bis 30 Schritte) von Schleusen, und es ist somit kein Zweifel, dass der Inhalt der letzteren die Brunnenwässer mit der Zeit inficirt.

E. Chapman¹⁾ bestimmt die Salpetersäure in Trinkwässern (ähnlich wie F. Schulze)²⁾ durch Reduktion derselben zu Ammoniak und Bestimmen der letzteren mit Nessler's Reagenz oder durch Titriren. E. Frankland und H. E. Armstrong³⁾ geben eine Anleitung zur Analyse der Trinkwässer (namentlich der Bestimmung der organischen Bestandtheile und des salpeter- und salpetrigsauren Ammoniaks).

F. Bellamy⁴⁾ schlägt zum Nachweis und zur Bestimmung gewisser organischer Substanzen im Wasser die basisch-schwefelsaure Thonerde⁵⁾ vor.

Bourgeoise & Comp.⁶⁾ (in Paris) haben Apparate zum Wasserfiltriren construirt, die sehr beachtenswerth zu sein scheinen.

In ähnlicher Weise wie früher C. Reichelt⁷⁾ und J. Lermer⁸⁾ hat nun H. A. Weber⁹⁾ die Einwirkung von Kochsalzlösung auf Werkzinn untersucht. Das Ergebniss der fleisigen Versuche, bezüglich deren Details auf die Abhandlung verwiesen werden muss, war, dass mehr Zinn als Blei an die Kochsalzlösung abgetreten worden.

β) *Eiserzeugung*. Toselli¹⁰⁾ hat seinen Eisapparat¹¹⁾ wesentlich verbessert, so dass es jetzt mit seiner Hülfe möglich ist, Eis von bedeutender Dicke zu fabriciren.

1) Chapman, Journ. Chem. Soc. (2) 1868 VI p. 172; Journ. für prakt. Chemie CIII p. 253.

2) Jahresbericht 1861 p. 190.

3) E. Frankland u. H. E. Armstrong, Journ. Chem. Soc. (2) 1868 p. 77; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 321.

4) F. Bellamy, Compt. rend. LXV p. 799; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 320.

5) Jahresbericht 1865 p. 566; 1866 p. 516.

6) Génie industriel 1867 Novbr. p. 251; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 218.

7) Jahresbericht 1863 p. 574.

8) Jahresbericht 1863 p. 574.

9) H. A. Weber, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 322; Polyt. Centralbl. 1869 p. 536.

10) Toselli, Les Mondes 1868 XVII p. 627; Dingl. Journ. CXC p. 26.

11) Jahresbericht 1867 p. 538.

Die Eiserzeugungs-Apparate auf der Pariser Ausstellung von 1867 (von F. Carré, von E. Carré, von Toselli u. A.) sind ausführlich geschildert worden von K. Swoboda¹⁾ und von A. Thénard²⁾.

Auring³⁾ beschreibt ein einfaches Verfahren der Eisconservation; ebenso J. M.⁴⁾; E. Sommer⁵⁾ macht auf die Möglichkeit der industriellen Benutzung der natürlichen Kälte der Dornburg in Nassau aufmerksam. Die Herstellung der Eiskaraffen in Paris schildert der *Monit. scientif.*⁶⁾, die Construction der Eishäuser *Mechanic's Magazine*⁷⁾. Meidinger⁸⁾ bespricht die Eisschränke. Ueber den Eishandel⁹⁾ sind gleichfalls Notizen erschienen.

γ) *Desinfection und gewerbliche Hygiene.* Die Desinfectionsmasse von C. Süvern¹⁰⁾ in Halle a/S. wird gebildet aus

100 Pfd.	gelöschtem Kalk,
15 „	Steinkohlentheer,
15 „	Chlormagnesium.

Durch dieses Verhältniss wird eine recht kräftige Masse hergestellt, während zu einer schwächern verhältnissmässig weniger Steinkohlentheer und Chlormagnesium erforderlich sind. Die Mischung dieser Stoffe geschieht in folgender Weise: Der Kalk wird mit heissem Wasser gelöscht und während des Löschens fleissig gerührt, um denselben möglichst zu zerkleinern. Noch während des Löschens geschieht die Zuschüttung des Steinkohlentheers und dessen möglichst innige Vereinigung mit dem Kalkbrei durch ununterbrochenes kräftiges Umrühren unter angemessener Beigabe heissen Wassers. Nachdem dies erreicht, erfolgt die Zuschüttung des bereits vorher in Wasser und geschlossenen Gefässen gelösten Chlormagnesiums (der Stassfurter Fabriken) bei fortgesetztem Umrühren. Die so gewonnene breiartige

1) Oesterreich. Ausstellungsbericht. Wien 1868 Lieferung 7 p. 212 bis 217.

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 VIII p. 367.

3) Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereins 1867 p. 390; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 78; Polyt. Notizblatt 1868 No. 45.

4) Uhland's Maschinen-Constructeur 1868 No. 6 p. 90.

5) E. Sommer, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 264.

6) *Monit. scientif.* 1868 p. 903.

7) Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 78.

8) Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1868 No. 5; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1231; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 454.

9) Polyt. Centralbl. 1869 p. 76.

10) C. Süvern, Industrie-Blätter 1868 No. 15 p. 62; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 438 u. 439; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 166; Polyt. Centralbl. 1868 p. 703.

Masse wird durch den Zusatz eines fünffachen Wasservolumens zum Gebrauch vorbereitet und in unverschlossenen Gefässen verwahrt. — Mit dieser fertigen Masse werden die Nachteimer und sonstige verunreinigte Gefässe nach vorheriger Reinigung mit frischem Wasser täglich gründlich ausgespült, und ist es gut, wenn in jedem Nachteimer $\frac{1}{2}$ Quart Masse verbleibt. Kloaken und Kotbgruben werden ebenfalls täglich stark überspritzt, Gossen und Kanäle dagegen nach Bedürfniss damit getränkt, wodurch nach den bisherigen Erfahrungen eine ausreichende Desinfection dieser Utensilien und Anlagen erzielt worden ist. — Die oben angegebenen Zahlen deuten lediglich das Verhältniss zwischen den zu mischenden Stoffen der Desinfectionsmasse an, mit welcher täglich die obere Fläche der in den Kloaken abgeworfenen Excremente überspritzt wird. Wie viel dieser Desinfectionsmasse für den speciellen Zweck zu verwenden, richtet sich ganz nach dem speciellen Fall. Eine detaillirte Vorschrift zur Zubereitung der Süvern'schen Desinfectionsmasse hat Grouven ¹⁾ veröffentlicht.

In der Section für öffentliche Gesundheitspflege der 42. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Dresden (im September 1868) ²⁾ nahm man folgenden von Dr. Varrentrapp aus Frankfurt a/M. und Wiebe, Geh. Oberbaurath aus Berlin, gestellten Antrag an: I. „Die Gesundheit der Städtebewohner verlangt als eines der dringendsten Bedürfnisse, dass der Boden, worauf die Städte erbaut sind, rein und trocken erhalten werde — rein, indem aller flüssige Unrath (Küchen-, Hausreinigungs-, Fabrikwasser u. s. w.) weder direct dem Boden überliefert, noch in Gruben oder sonst wie in der Nähe der Wohnungen aufgespeichert, vielmehr vollständig und schleunigst weit aus den Städten weggeführt werden — trocken, indem das Grundwasser, wo dasselbe regelmässig oder zeitweise höher als der Kellerboden der Häuser steht, niedriger als derselbe gelegt, und auf diesem Standpunkt dauernd erhalten werde. Zur Erreichung dieses Doppelzwecks sind folgende Forderungen zu stellen: 1) reichliche Versorgung der Wohnhäuser mit frischem reinem Wasser, und zwar am besten durch alle Stockwerke; 2) jeder Aufspeicherungsart, jede Art von Gruben (Versickerungs-, Senk-, cementirte Gruben u. s. w.) sind unbedingt zu verbieten; 3) leichte und schnelle Abführung des durch den Gebrauch verunreinigten Wassers, durch gut eingerichtete, gehörig gespülte und ventilirte unterirdische Abzüge, dergestalt, dass jeder Fäulniss der flüssigen organischen Abgänge nicht nur im Bereich

1) Grouven, Wochenblatt zu den preuss. Annal. der Landwirtschaft 1868 No. 9; Polyt. Centralbl. 1868 p. 782; Polyt. Notizbl. 1868 p. 216.

2) Bericht über die 42. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Dresden, September 1868.

des Hauses, sondern auch im Bereich der ganzen Stadt unbedingt vorgebeugt wird; 4) diese Abzüge sind so einzurichten, dass jedes Austreten von Luft aus denselben in die Häuser und die Verunreinigung des Untergrunds wirksam verhindert wird, und 5) die Abzüge müssen tiefer als die Kellersohlen liegen, und sind so anzulegen, dass sie die Keller von etwaigem Grundwasser befreien, überhaupt die Keller vor dem Eintreten von Wasser in dieselben völlig schützen. II. Eine besondere Beachtung verdient die Entfernung der menschlichen Excremente . . . Bei diesen vor allem ist jede Aufspeicherung verboten, schleunigste Entfernung geboten, und zwar sollen sie noch frisch abgeführt werden, d. h. ohne jeden Aufenthalt gleich nach ihrem Entstehen. Daher ist das Tonnensystem jeder Art von Gruben, selbst wenn diese durch die besten hydropneumatischen Apparate entleert werden, vorzuziehen, und ebenso das Schwemmsystem dem Tonnensystem. Bei kleinern und mittleren an grossen Flüssen gelegenen Städten ist vom gesundheitlichen Standpunkte aus gegen die Ausgiessung des frischen flüssigen Inhalts der Schwemmkanäle in jene Flüsse nichts zu erinnern. Grossen Städten kann diese Ausgiessung, insbesondere in kleine Flüsse, nicht gestattet werden. Hier empfiehlt sich, zmal da die Frage der Desinfection, d. h. gegenüber der blossen Geruchlosmachung die wirkliche Niederschlagung, Zersetzung und Zerstörung der schädlichen Bestandtheile, bis jetzt noch ganz problematisch ist, nach den bisherigen Erfahrungen vor allem die Berieselung der Felder. Diese allein gewährt das Mittel, die Flüsse vollkommen rein zu erhalten und allen düngenden flüssigen Unrath dem Ackerbau zuzuführen, indem andererseits bei jeder Art von Abfuhr das Küchen-, Wasch-, Fabrik-Wasser, der Strassendünger u. s. w. der Landwirthschaft entzogen bleiben.“

E. Reichardt¹⁾ (in Jena) spricht sich eingehend über die Entfernung und Verwerthung der Düngstoffe in den Städten aus. Ebenso auch Löhmann²⁾ (in Dresden). A. Vogel³⁾ erörtert die Behandlung der städtischen Kloaken.

Im Anschlusse an seine früheren Arbeiten⁴⁾ über gewerbliche Hygiene bespricht Ch. de Freycinet⁵⁾ die Verunreinigung der Gewässer durch Fabrikabfälle (der Soda- und Chlorkalkfabriken) der Farbenfabriken, Färbereien und Tapetendruckereien, der Brauntwein-

1) E. Reichardt, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 144—155.

2) Löhmann, Polyt. Centralbl. 1868 p. 641.

3) A. Vogel, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 33.

4) Jahresbericht 1867 p. 547.

5) Ch. de Freycinet, Mittheil. des Hannov. Gewerbevereins 1868 p. 37; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 539; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 153 u. 163.

brennereien, Fabriken von Kartoffel- und Weizenstärke, der Papierfabriken, vom Waschen der Wolle, vom Rösten des Flächses und Hanfes, durch Jauche und Gülle etc.).

L i t e r a t u r.

- 1) Bürkli, A., über Anlage städtischer Abzugskanäle und Behandlung der Abfallstoffe aus Städten. Bericht etc. Mit 6 Tafeln. Zürich 1866. Schulthess.

Wir möchten die Arbeit, die in der Hauptsache einen compilerisch-kritischen Charakter hat, recht angelegentlich der Beachtung, insbesondere auch den Technikern und Verwaltungsbeamten empfehlen. Dasselbe gewährt einmal ein recht anschauliches Bild verschiedener bereits ausgeführter Kanalanlagen, andererseits sind die aus diesen Erfahrungen hervorgehenden Resultate und Schlussfolgerungen von Interesse und wichtige Fingerzeige für neue Anlagen. Allenthalben wird der Verf. von sehr gesunden sanitäts-polizeilichen Anschauungen geleitet und einzelne naive Anlassungen verschwinden hiergegen um so vollständiger, als sie nur Nebensächliches betreffen. Die beigegebenen Tafeln werden namentlich Nichttechnikern das Studium wesentlich erleichtern. — Der Verf. schildert zunächst die wichtigsten der ausgeführten Kanalanlagen von Frankreich (Paris, Lyon, Marseille), England (London, Tottenham, Leamington, Carlisle, Manchester, Hyde, Croydon), Belgien (Antwerpen, Brüssel, Lüttich) und Deutschland. Sodann erörtert er die allgemeinen Grundsätze der Abfuhr und Anwendung der Abfallstoffe und die technischen Grundsätze für die Anlage und Ausführung der Abzugskanäle. Interessant sind namentlich auch die Zusammenstellungen über den Werth der menschlichen Excremente im Allgemeinen für die Landwirthschaft und die Veränderung ihres Werthes durch verschiedene Behandlungen, denen sie unterworfen werden. Von den allgemeinen Grundsätzen, zu denen der Verfasser sich bekennt, sei hier in Kürze erwähnt, dass er bei Behandlung faulender Stoffe den sanitätspolizeilichen Standpunkt in erste Linie stellt. Er verwirft die festen Abtrittsgruben, ebenso ist er dem Schlemmsysteme abgeneigt und hält die Einführung der *fosses mobiles* für das Empfehlenswertheste, namentlich auch mit Rücksicht darauf, dass sie eine zukünftige vollständige Benutzung der Excremente anbahnen. — In den Beilagen finden wir Verordnungen über die Herstellung der Abtrittsgruben in Paris und die Desinfection der darin enthaltenen Stoffe, Mittheilungen über die nothwendigen Durchmesser der Abzugskanäle nach den Angaben des *Board of health*, Werth der Excremente, Berechnung der Abfuhrkosten u. s. w.

- 2) Behrend, Fr. J., die Kanalisierung der Stadt Berlin in gesundheitlicher Beziehung. Berlin 1866. Springer.

Den ersten Theil der Arbeit bildet das vom Verf. abgegebene Gutachten über das Wiebe'sche Kanalisierungsprojekt für die Stadt Berlin. Der Verf. spricht sich in eingehender Weise sehr bestimmt gegen dieses wie gegen jedes ähnliche Kanalisierungsprojekt aus, befürwortet vielmehr die möglichst baldige Einführung eines ganz genau geordneten und geregelten Abfuhrsystems nach belgischem Muster in Verbindung mit systematisch construirten und verdeckten Rinnsteinanlagen (oberflächlichen und leicht zugänglichen Siehlen). Der Referent muss dieser Ansicht insoweit beitreten, als die Ein-

leitung der menschlichen Excremente in die Kanäle, wie es von Wiebe projektirt, nach den in England gemachten Erfahrungen höchst bedenklich erscheint. Der Verf. unterstützt seine Ansicht durch sechs verschiedene, meist England entlehnte Belege, die er seiner Arbeit als Beilagen anfügt. Den zweiten Theil der Arbeit bilden die Referate der beiden Berliner Polizei-Physici Sieber und Poasch. Dieselben treten in der Hauptsache dem Gutachten des Verf.'s bei, nur wurde die Herstellung von Siehlen verworfen, welcher Ansicht der Verf. ebenfalls in Folge der Verhandlung zugestimmt hat.

- 3) Varrentrapp, G., über Entwässerung der Städte, über Werth oder Unwerth der Wasserclosets. Berlin 1868. A. Hirschwald.

Ein Auszug aus dem vortrefflichen Werk findet sich in Dingl. Journ. CLXXXVII p. 312. Vergl. ferner diesen Jahresbericht p. 607.

- 4) Wanklyn, J. A., Water Analysis: a Practical Treatise on the Examination of Potable Water. London 1868. Trübner & Co.

Eine eingehende Analyse des Wanklyn'schen Buches über Wasseruntersuchung findet sich in *Chemical News* 1868 No. 460 p. 151.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Flachs, Wolle, Seide, Farbstoffe — chemische, vegetabilische und animalische — Färberei, Zeugdruckerei, Bleicherei, Papierfabrikation.)

Flachs und Baumwolle.

In dem österreichischen Ausstellungsberichte giebt N. Finaly¹⁾ eine Schilderung des Flachses und Hanfes auf der Ausstellung des Jahres 1867, Wiesner²⁾ einen Bericht über die spinnbaren Pflanzenfasern. K. Möller³⁾ hat zwei neue Brechmaschinen für Flachs und Hanf construirt.

J. Kolb⁴⁾ (in Amiens) hat die Bestandtheile der Flachsfaser und das Bleichen derselben in einer ausführlichen Arbeit studirt. Die Hauptergebnisse sind folgende: Durch mikroskopische Untersuchung hat der Verf. zunächst festgestellt, dass die gummiartige Substanz, welche die Faser vor dem Rotten gleichmässig überzieht, nach dieser Operation verschwindet, um Schuppen Platz zu machen, die ungleichmässig vertheilt sind und durch ihre Rauigkeiten der Faser anhängen. Diese Schuppen, welche schwach bernsteinfarbig sind, färben sich in Berührung mit Alkalien stärker und lösen sich vollständig darin auf. Die Art, wie sie mit der Faser verbunden sind, liess vermuthen, dass das Hecheln einen grossen Theil derselben me-

1) Oesterreich. Ausstellungsbericht. Wien 1868 Lieferung VIII p. 331.

2) Ibid. Lieferung VIII p. 348.

3) K. Möller, Annal. der Landwirthschaft 1868 No. 12 u. 13; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 809; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 305.

4) J. Kolb, Compt. rend. LXVI p. 1024; Monit. scientif. 1868 p. 551 u. 996; Chemic. News 1868 No. 460 p. 148; No. 447 p. 44; Dingl. Journ. CXG p. 62; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 1649; Schweiz. polytechn. Zeitschrift 1868 p. 173; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 463.

chanisch der Faser entziehen muss; die mikroskopische Untersuchung und die Analyse haben diese Vermuthung bestätigt. Die Elementar-Analyse des Flachses giebt Zahlen, welche nothwendig denen der Cellulose sich nähern mussten und darum wenig Aufschluss. Dagegen hat die Anwendung der verschiedenen, in der organischen Chemie gebräuchlichen Lösungsmittel zu sicheren Schlüssen geführt. Der Flachs lässt nach der Behandlung mit den Alkalien die Laugen stark braun gefärbt zurück; sie haben eine gewisse Neigung zu schäumen, was den Verf. darauf führte, an eine Verseifung zu denken, und Alkohol, Aether und ätherische Oele als Lösungsmittel zu versuchen. Der gelbe Farbstoff ist darin ganz unlöslich, und diese Flüssigkeiten entziehen der Faser nur ein weisses Fett von Wachsconsistenz und ein grünes Oel, dessen durchdringender Geruch sich in schwächerem Grade in den Laugen der Bleicher wiederfindet. Das Ganze macht nur 4,8 Proc. vom Gewicht der Faser aus und bildet den wirklich durch caustische Alkalien verseifbaren Theil derselben; die kohlen-sauren Alkalien, welche der Faser diese fette Materie lassen, erhalten ihr zugleich mehr Geschmeidigkeit. Nach der Erschöpfung durch Alkohol wurde der Flachs mit verdünntem Kali, Natron oder Ammoniak gekocht, bis er dabei nicht mehr an Gewicht verlor; der Gewichtsverlust betrug in diesen drei Fällen 22 Proc. Das kohlen-saure Natron hat genau dasselbe Auflösungsvermögen, wirkt aber langsamer. Die so erhaltenen braunen Laugen geben, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, einen gelatinösen braunen Niederschlag; aber die Färbung, welche die Flüssigkeit behält, zeigt an, dass die Fällung nur partiell ist. Weder überschüssige Salzsäure, noch Kalk, noch Baryt schlägt den in der Lösung gebliebenen Antheil des Farbstoffes nieder. Dieser Antheil variirt übrigens je nach der Menge des Alkalis und besonders je nach der Dauer des Kochens; nach 12stündigem Kochen mit Ammoniak bringen Säuren in der Flüssigkeit gar keinen Niederschlag mehr hervor. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser verliert der Flachs nach Verlauf einer Woche 16 Proc. an Gewicht; lässt man dabei Druck mitwirken, so beträgt der Gewichtsverlust 18 Proc. Die aufgelöste Materie röthet Lakmus, färbt das Wasser kaum, und besitzt die auffallende Eigenschaft, in Berührung mit einem Alkali sich zu bräunen. Nach diesen Eigenschaften dürfte die Gegenwart einer harz-artigen Substanz nicht anzunehmen sein.

Die ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien wirken nicht als einfache Lösungsmittel; denn wenn man bestimmte Mengen von kohlen-saurem Natron oder Schwefelnatrium mit überschüssigem Flachs kocht, so ist nach 8stündigem Kochen keine Spur von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff (Schwefel) in der Flüssigkeit mehr vorhanden. Die Harze geben kein ähnliches Resultat; denn sie verseifen sich eben so

gut mit den Schwefelverbindungen als mit den Oxyden der Alkalimetalle. Der Kalk schlägt die in den Alkalien gelöste Substanz nicht nieder. Beim Kochen mit Kalkmilch erleidet der Flachs denselben Gewichtsverlust wie mit Natron, und es entsteht dabei eine lösliche Verbindung, welche 48 Th. Kalk auf 100 Th. Farbstoff enthält. Selbst die Kreide giebt, obschon langsamer, dieselben Resultate. Die Behandlung mit Kreide und Kalk bietet das Eigenthümliche dar, dass die erhaltenen Flüssigkeiten farblos bleiben, und dass die darin hervorgebrachten Niederschläge weiss sind. Die aufgelöste Substanz ist gleichwol identisch mit derjenigen, welche durch Alkali aus dem Flachs ausgezogen wird, wie daraus hervorgeht, dass die mittelst Kalk oder Kreide erhaltenen Flüssigkeiten und die aus denselben gewonnenen Niederschläge auf Zusatz von Natron oder Ammoniak ebenfalls eine fahle Farbe annehmen.

Aus dem Vorstehenden ergab sich der Schluss, dass der in Rede stehende Körper die Natur einer Säure hat, und dass er im reinen Zustande weisse ist, dass nämlich nur seine Vereinigung mit einem Alkali die fahle Farbe hervorruft, wegen deren man ihn bisher für einen Farbstoff gehalten hat. Verf. suchte nun die Natur dieser Säure zu ermitteln. Nach der Elementar-Analyse hat dieselbe folgende procentische Zusammensetzung:

Wasserstoff	. . .	5,0
Kohlenstoff	. . .	42,8
Sauerstoff	. . .	52,2

Dieses Resultat gestattete bereits eine zahlreiche Gruppe von organischen Säuren von der Berücksichtigung auszuschneiden. Die gummiartige Natur, die Färbung, der Mangel an Krystallisation bei den Alkalisalzen, die Löslichkeit des Kalk- und Barytsalzes, die Unlöslichkeit der Säure in Alkohol und viele andere genau bestimmte Charaktere beschränkten den Kreis der Nachforschungen noch immer mehr. Dieselben bezogen sich lange Zeit, aber unnützer Weise, auf die gummiartigen Stoffe und die Metagummisäure, deren Zusammensetzung derjenigen, welche Verf. für die Säure aus dem Flachs gefunden hatte, ziemlich nahe kommt; es ergab sich jedoch keine allgemeine Uebereinstimmung des Verhaltens beider Körper. So neutralisirt die Metagummisäure 3 Proc. ihres Gewichtes Kalk, während 100 Th. der Säure aus dem Flachs von 48 Th. gesättigt werden. Die Fehling'sche Flüssigkeit, welche auf die Gummiprodukte ohne Wirkung ist, gab dagegen hier einen Niederschlag von rothem Kupferoxydul.

Die Arbeiten von Fremy über die Pectose und deren Derivate sind bekannt; dieser Chemiker hat, indem er für die Pectinkörper so deutliche Reactionen und so entschiedene Charaktere aufstellte, nicht nur jeden Irrthum in Bezug auf diese Körper unmöglich, sondern auch

jede Constatirung derselben leicht gemacht. Der Verf. beschränkt sich hier darauf, zu sagen, dass er alle Reaktionen, alle Zahlen der Zusammensetzung und alle Zahlen der Sättigung durch Baryt und Bleioxyd erhalten hat, welche die Pectinsäure und Metapectinsäure charakterisiren. Die lange Reihe von Versuchen, welche er anstellte, führt zu folgenden Schlüssen: Die gummiartige Substanz, welche die Fasern des Flachses verbindet, ist nichts Anderes als Pectose. Das Rotten scheint den Zweck zu haben, die *Pectingährung*¹⁾ zu veranlassen, und die Pectinsäure, welche dadurch entsteht, bleibt auf dem Flachse fixirt, sei es mechanisch oder zum Theil als pectinsaures Ammoniak. Die Alkalien bilden in der Kälte gelatinöse pectinsaure Salze, welche eine kleisterartige Hülle um den Flachs bilden und ihn vor einem vollständigen Angriff schützen. Da die Pectinsäure eine schwache Säure ist, so üben die kohlensauen Alkalien in der Kälte auf die Flachsfaser nur geringe Wirkung aus. Beim Kochen dagegen werden die kohlensauen Alkalien, da die Pectinsäure dabei in eine stärkere Säure, die Metapectinsäure übergeht, stark angegriffen, und ihre Anwendung wird nun ebenso wirksam als diejenige der caustischen Alkalien. Die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle wirken ebenso gut als die Oxyde derselben. Was die Schwächung des Fadens durch diese verschiedenen Behandlungen anbetrifft, so ist sie nicht proportional dem Gewichtsverlust und rührt nicht von der Entfernung der Pectinkörper her. Das kohlensaure Natron ist, selbst in starkem Verhältniss angewendet, keine Ursache der Schwächung des Fadens. Dieser verliert dagegen mehr an Festigkeit durch Behandlung mit caustischem Natron, besonders wenn die Lauge concentrirt ist. Die Behandlung der Flachsfaser mit Kalk veranlasst schon in der Kälte eine beträchtliche Verminderung der Festigkeit derselben. Die wirksamste Ursache der Zerstörung der Stärke der Faser ist aber die übertriebene Dauer des Beuchens, besonders mit Aetznatron.

Edward Schunck²⁾ (in Manchester) hat sich mit der genauen Untersuchung einiger Bestandtheile der Baumwollfaser beschäftigt, durch deren Ergebnisse eine befriedigende Theorie der Baumwollbleicherei ermöglicht werden wird. Im Zustand völliger Reinheit sieht man die Baumwollenfaser bekanntlich als aus Cellulose bestehend an und giebt ihr demzufolge die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$. Da-

1) Vergl. Fremy's Arbeit über das Pektin Annal. der Chemie u. Pharm. LXVII p. 257; Journ. f. prakt. Chemie XLV p. 385; Pharmac. Centralbl. 1849 p. 136; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 796.

2) Edw. Schunck, Chem. News 1868 Nr. 442 p. 118; Bull. de la soc. chim. 1868 X p. 70; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 496; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 121; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1106; Chem. Centralbl. 1868 p. 113; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 252.

gegen kommen mit der Baumwolle des Handels einige andere Stoffe als so regelmässige Begleiter vor, dass man sie sehr wohl zu den Bestandtheilen derselben rechnen kann. Durch das Bleichen, dem ja die meisten Baumwollfabrikate unterworfen werden, soll die Faser von diesen Nebenbestandtheilen befreit und gereinigt werden. Obgleich es aber für die Technik von der grössten Wichtigkeit ist, die Eigenschaften der Baumwollfaser auf das Genaueste zu kennen, so sind doch die darin neben der Cellulose vorkommenden Körper noch ziemlich unbekannt. Nach Persoz enthält die Holzfaser, wie sie in den Geweben von Baumwolle, Hanf und Leinen vorkommt, 1. etwas Farbstoff, der durch die Gegenwart anderer Stoffe vor der Einwirkung der Bleichung mehr oder weniger geschützt wird; 2. ein der Faser eigenthümliches, im Wasser nicht, in Alkalien schwer lösliches Harz, welches als Reserve wirkt und die der Faser anhängenden Farbstoffe schützt; 3. etwas Fett, welches zum kleinsten Theil der Faser angehört und besonders beim Spinnen und Weben aufgenommen wird; 4. eine neutrale Substanz, Mehl, Stärke oder Leim, ebenfalls von der Verarbeitung herstammend; 5. anorganische Stoffe, die ebenfalls nur zum kleinsten Theil der Faser eigenthümlich sind. Der Verf. hat nun neuerdings die mit der Cellulose natürlich vorkommenden Substanzen genauer untersucht, wobei die durch die Verarbeitung hinzugekommenen Verunreinigungen völlig ausser Acht gelassen wurden. Weiter erstreckte die Untersuchung sich nur auf die Bestandtheile der Faser, welche in Wasser unlöslich, aber löslich in Aetzkalkalien sind und aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt werden. Ob in der Baumwollfaser in Wasser lösliche oder durch Behandeln mit Alkali darin löslich werdende Stoffe vorkommen, lässt der Verf. unentschieden. Zur Gewinnung des zu prüfenden Materials wurde Baumwollengarn verwendet, welches besonders deshalb der rohen Baumwollfaser vorzuziehen war, weil es von zufälligen Beimengungen, wie Samenhüllen etc., frei ist und weil bei einiger Sorgfalt eine Verunreinigung durch das Spinnen nicht zu befürchten stand. Das Garn wurde in einem gewöhnlichen Bleichkessel einige Stunden mit verdünnter Natronlauge gekocht und die braune Flüssigkeit nach Entfernung des Garnes mit überschüssiger Schwefelsäure gemischt, wodurch ein reichlicher, hellbrauner, flockiger Niederschlag entstand, während die Flüssigkeit farblos wurde. Nach dem Decantiren wurde derselbe ausgewaschen und dann getrocknet. So erhielt man eine braune, spröde, hornähnliche Masse, die an den Kanten durchscheinend war. Dholerahgarn liefert z. B. 0,33 Proc. an trockenem Niederschlag, Garn aus middling Orleans 0,48 Proc. Der gesammte Gewichtsverlust beim Bleichen beträgt gegen 5 Proc., so dass nur ein sehr geringer Theil des Gelösten von Säuren wieder gefällt wird. Der Niederschlag bestand fast ganz aus

organischen Bestandtheilen, von denen besonders folgende zu erwähnen sind:

1. eine Art vegetabilisches Wachs,
2. eine Fettsäure,
3. und 4. Farbstoffe,
5. Pectinsäure,
6. Spuren eiweisshaltiger Substanz.

Von diesen Substanzen bietet das Wachs das meiste Interesse. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Erkalten einer concentrirten alkoholischen Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Gallerte, die aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Beim Trocknen schwindet die Masse, wird fest, wachsglänzend, durchscheinend und ist leichter als Wasser; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 83 und 84° C., bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich und brennt, auf Platinblech erhitzt, mit leuchtender Flamme. Der Verf. nimmt an, dass dieses Wachs als Ueberzug der Faser die bekannte Widerstandsfähigkeit gegen Wasser verleiht. Es steht in seinen Eigenschaften den Wachsarten des Zuckerrohres und der Carnaubapalme sehr nahe; der Verf. nennt es Baumwollwachs. — Die Fettsäure hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Margarinsäure. Sie ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 53° C. und giebt mit Alkalien in Wasser lösliche Verbindungen. Wahrscheinlich stammt sie jedoch nicht von der Faser, sondern vom Oel des Samens ab und kommt beim Egreniren an die Faser. Es liesse sich denken, dass dieselbe auch von dem Schmiermaterial für die Spinnmaschinen stammen könne, doch ist es kaum anzunehmen, dass die Baumwolle beim Spinnen irgendwie mit Fett in Berührung komme. — Den Farbstoffen verdankt die Baumwolle ohne Zweifel ihre gelbliche oder braune Farbe; der Verf. fand in allen von ihm untersuchten Proben zwei dunkelbraune Körper. Der eine ist leicht löslich in kaltem Alkohol und bleibt beim Verdampfen der Lösung als ein dunkelbraunes amorphes Harz zurück, welches in dünnen Schichten durchscheinend ist. In siedendem Wasser wird es weich und schmilzt zu einer teigigen Masse, die beim Erkalten wieder hart und spröde wird. Auf Platinblech verbrennt es mit leuchtender Flamme unter Zurücklassung voluminöser Kohle. In Aether ist es fast unlöslich, leicht löslich aber mit brauner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Eisessigsäure. Ebenso löst es sich in kaustischen und kohlensauen Alkalien zu dunkelbraunen Flüssigkeiten, aus denen es durch Säuren mit hellbrauner Farbe gefällt wird. Der zweite Farbstoff ist dem ersten sehr ähnlich, nur weniger löslich in Alkohol. Von kaltem Alkohol werden nur Spuren aufgenommen, dagegen grössere Mengen leicht von siedendem Alkohol, die sich beim Erkalten wieder als braunes Pulver

absetzen. Dieses Pulver giebt beim Trocknen eine feste, bald hell-, bald dunkelbraun gefärbte Masse von erdigem Bruch. Beide Farbstoffe enthalten Stickstoff und unterscheiden sich also dadurch von den eigentlichen Harzen, mit denen sie sonst viel Aehnlichkeit haben. Die Nankinbaumwolle verdankt ihre gelbe Farbe wahrscheinlich dem Vorhandensein einer grössern Menge dieses Farbstoffes, keineswegs wol der Gegenwart von Eisenoxyd. — Die Pectinsäure konnte nur schwierig rein erhalten werden und dann mit den Eigenschaften der Fremy'schen Pectinsäure. Die Baumwolle selbst enthält wahrscheinlich Pectose oder Pectin, die durch die Alkalilauge in Pectinsäure übergehen. — Ungefähr $\frac{3}{5}$ des Niederschlages bestehen aus Pectinsäure; Wachs und Fettsäure sind nur in sehr geringen Mengen vorhanden, so dass für die Farbstoffe beinahe $\frac{2}{3}$ übrig bleiben. Die eiweissartige Substanz konnte nicht isolirt werden, die Gegenwart derselben wurde aber durch Bildung von Leucin bei Einwirkung von Natronhydrat auf den Niederschlag nachgewiesen.

Wolle.

M. Rühlmann¹⁾ (in Hannover) liefert belangreiche Beiträge zur Schafwollwäsche, insbesondere über die Wollwaschmaschine von Demeuse und Houget in Aachen. In der betreffenden Abhandlung, auf welche hier verwiesen werden muss, redet der Verf. der Errichtung eigener selbständiger Wollwaschanstalten das Wort und spricht sich gegen Richter's Verfahren der Extraktion der Wolle²⁾ aus. Die Angabe im vorigen Jahresberichte³⁾, „dass die Entfettung der Wolle durch Schwefelkohlenstoff in Verviers allgemein üblich sei,“ wird als eine irrthümliche bezeichnet.

Nach einem Reisebericht von F. Hartmann ging die vom Chemiker Chaudet im J. 1858 in Elbeuf gegründete Anstalt zum Entfetten von Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff, nach 18 Monate langem Betrieb ein, weil die Wolle zu stark entfettet, dadurch trocken und spröde wurde und beim Spinnen brach. Die daselbst 1865 von Moison & Co. auf Actien für 350,000 Fr. begründete Fabrik entfettete mit Benzin; das gewonnene Oel wurde an Seifensieder und Sämischgerber verkauft; die Opposition der Walker, welche dabei

1) M. Rühlmann, Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1868 p. 265; Dingl. Journ. CXCI p. 119 u. 130; Polyt. Centralbl. 1868 p. 81; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 44 u. 53.

2) Jahresbericht 1867 p. 553.

3) Jahresbericht 1867 p. 525.

den Lohn für das Entfetten verloren, veranlasste nach kaum einjährigem Bestehen den Concours, in dem die Anstalt für 85,000 Fr. verkauft wurde. In Verviers wurde im J. 1865 von H. Schmidtman eine Anstalt mit Schwefelkohlenstoff-Entfettung errichtet, welche sich ebenfalls nicht lebensfähig erwies. Sonach besteht zur Zeit in Frankreich und Belgien keine derartige Wollentfettungs-Anstalt.

Auch Max Vogel¹⁾ bespricht das Waschen der rohen Wolle.

Seide.

J. Wiesner und A. Prash²⁾ schildern die mikroskopischen Kennzeichen verschiedener Seidensorten. Der Calamität, welche die Raupenseuche hervorgerufen, hat man zu begegnen gesucht durch die Einfuhr von Eiern aus Japan und gewöhnlicher Seide aus Ostasien, durch Einfuhr anderer ostasiatischer Seidensorten und endlich durch Acclimatisation von neuen *Bombyx*- (Seidenraupen-) Arten in Europa. Thatsache ist es, dass ausser der gewöhnlichen Seide (von *Bombyx mori*) noch andere Seide im Handel vorkommt und in der Industrie verwendet wird, welche namentlich im gefärbten Zustand und im gemischten Gewebe sich nicht sofort in Betreff der Abstammung erkennen lässt. Die oben Genannten haben nun neuerdings über die Kennzeichen verschiedener Seidensorten Untersuchungen angestellt, an denen es bisher noch mangelte. Ueber eine der wichtigsten dieser Seidenarten, nämlich über die Seide der *Bombyx Cynthia* (Aylanthusspinner), hat Wiesner bereits früher³⁾ Beobachtungen veröffentlicht, nach welchen der Querdurchmesser des einfachen Fadens zwischen 0,011 — 0,025 Millimeter schwankt, die Masse des Fadens nicht wie bei der echten Seide homogen, sondern parallelfaserig erscheint und der Doppelfaden von einer körnigen Haut umgeben ist. Auch alle übrigen hier zu besprechenden Seidensorten sind parallelfaserig und mit einer feinkörnigen Hülle umgeben. Von grosser Wichtigkeit ist für die Charakteristik der Seide die Angabe der im Mikroskop so leicht wahrnehmbaren Breite des einzelnen Seidenfadens. Diese beträgt nun nach den Versuchen von Wiesner und Prash

1) Max Vogel, Musterzeit. 1868 No. 4; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 323; Polyt. Centralbl. 1868 p. 923; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 183.

2) Wiesner u. A. Prash, Dingl. Journ. CXV p. 283; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 484.

3) Vergl. Wiesner, Einleitung in die technische Mikroskopie. Wien 1867 p. 186.

für Seide von :

1. Bombyx Cynthia (Aylanthusspinner)	Florettseide:	0,010—0,027 ;	meist — 0,014 Mm.
	feine Seide:	0,010—0,017 ;	" — 0,014 "
	Wattseide:	0,007—0,024 ;	" — 0,014 "
2. Bombyx Yama-mai (chines. Eichenspinner)	Florettseide:	0,010—0,041 ;	" — 0,017 "
	feine Seide:	0,017—0,045 ;	" — 0,027 "
	Wattseide:	0,017—0,034 ;	" — 0,025 "
3. Bombyx Mylitta	Florettseide:	0,014—0,070 ;	" — 0,041 "
	feine Seide:	0,017—0,075 ;	" — 0,052 "
	Wattseide:	0,024—0,051 ;	" — 0,034 "
4. Bombyx Faidherbii	Florettseide:	0,020—0,034 ;	" — 0,021 "
	feine Seide:	0,014—0,030 ;	" — 0,024 "
	Wattseide:	0,012—0,021 ;	" — 0,021 "
5. Bombyx Selene	Florettseide:	0,027—0,041 ;	" — 0,034 "
	feine Seide:	0,027—0,041 ;	" — 0,034 "
	Wattseide:	0,027—0,041 ;	" — 0,034 "
6. Bombyx mori	Florettseide:	0,009—0,014 ;	" — 0,010 "
	feine Seide:	0,016—0,021 ;	" — 0,018 "
	Wattseide:	0,009—0,014 ;	" — 0,010 "

Zur weitem Unterscheidung der Seidensorten ist noch Rücksicht zu nehmen auf die Farbe, auf Form und Struktur des Fadens, endlich auf sein Verhalten im polarisirten Licht; auf letzteres wollen wir hier nicht weiter eingehen. — Jede Seide, selbst die gewöhnliche, besteht aus mehr oder weniger abgeplatteten Fäden; die gewöhnliche Seide ist nur wenig abgeplattet, die übrigen sehr stark. Der Seidenfaden ist ferner nie homogen, sondern ist stets der Länge der Fäden parallel gestreift. Diese Streifung wird nicht etwa dadurch hervorgebracht, dass die Fäden von Sprungflächen durchsetzt sind, sondern, wie der Querschnitt lehrt, dadurch, dass die von Seidenleim umschlossene Masse von zahlreichen feinen Röhren durchzogen ist, welche, im Mikroskop dunkel erscheinend, entweder mit Luft oder einer andern sehr schwach lichtbrechenden Substanz gefüllt sind. An allen hier besprochenen Seidensorten ist eine solche parallelfaserige Struktur direct zu sehen. Aber auch an der gewöhnlichen Seide ist dieselbe Struktur vorhanden, wenn sie sich auch nicht unmittelbar zeigen lässt. Wie Wiesner schon früher nachgewiesen, nimmt die gewöhnliche Seide in verdünnter Chromsäure eine der Aylanthusspinnerseide gleiche streifige Struktur an.

Seide von *Bombyx Cynthia*. Faden bräunlich, etwas platt, manchmal wie die Baumwollenfaser spiralig um die Achse gedreht.

Seide von *Bombyx Yama-mai*. Faden gelblich oder farblos, platt.

Seide von *Bombyx Mylitta*. Faden gelbbraun, sehr platt, äusserst variabel in der Dicke. Äusserst charakteristisch für diese Seide ist das Auftreten von hellen, den Rohfaden (Doppelfaden) schief und continuirlich durchsetzenden breiten Streifen, welche dadurch hervorgerufen werden, dass die kreuzweise über einander zu liegen kommenden Fäden bei der gegenseitigen Berührung sich abplatteten.

Seide von *Bombyx Selene*. Faden beinahe farblos mit einem Stich ins Graubräunliche, platt, häufig um die Achse gedreht, sehr gleichmässig in der Dicke. Der Rohfaden ist mit einer auffällig stark entwickelten Leimschichte überzogen.

Seide von *Bombyx Faidherbii*. Florette-seide silberweiss, feine Seide gelblich, Wattseide bräunlich. Faden platt, oft um seine Achse gedreht.

Anschliessend hieran sind noch einige Beobachtungen über zwei Sammelprodukte, über die Wald- und Muschelseide, zu erwähnen. Erstere, auch wilde Seide genannt, besteht aus durch Krempeln erhaltenen Fäden von Cocons, welche in den Wäldern von Centralamerika, Indien und China gesammelt und als Seidensurrogate verwendet werden. Der völlig farblose Rohfaden von einer Probe aus Salvador war mit einer körnigen Leimschichte stellenweise bedeckt; er zeigte eine sehr schöne Längsstreifung, seine Breite schwankt zwischen 0,003—0,014 Millimeter, meist nahe 0,007 Millim. Die Muschelseide, von *Pinna nobilis* (Steckmuschel) herrührend, wird in einigen italienischen und dalmatinischen Küstenorten gesammelt und für sich oder mit Seide gemengt zu Garnen versponnen, die zur Verfertigung von Handschuhen, Geldbeuteln etc. dienen. Die Fäden dieser lichtbraunen Seide erscheinen im Mikroskop goldgelb, sie sind nicht oder nur sehr wenig abgeplattet, von einer körnigen Schichte umgeben, zart der Länge nach gestreift und haben einen Durchmesser von 0,017—0,047, meist nahe 0,034 Millimeter.

P. Bolley¹⁾ suchte den Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide zu ermitteln, da die Frage noch niemals genauerer Untersuchung unterworfen worden, wie sich in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme die Rohseide zur entschälten Seide verhält; ob der Seidenleim, der das Fibroin überkleidet und möglicherweise aus demselben bald nach der Fadenbildung sich gebildet hat, oder der Kern des Fadens, das Fibroin, das bekannte, mächtige Anziehungsvermögen gegen die Luftfeuchtigkeit besitze. Verf. veranlasste deshalb Herrn Suida (aus Tannwald in Böhmen) zu einigen Versuchen, die hierüber Entscheidung bringen sollten. Die Ergebnisse sind ganz unzweideutige. Ein Quantum roher und ein ähnliches sorgfältig entschälter Seide wurden, nachdem sie mehrere Tage nahe beisammen und unter ganz gleichen Umständen in einem kühlen Raume gelegen hatten, jedes für sich abgewogen, einem Strome getrockneter Luft ausgesetzt und unter Ausschluss der Möglichkeit der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit wieder gewogen.

1) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 63; Journ. für prakt. Chemie CIII p. 472; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 472; Polytechn. Centralbl. 1868 p. 1052; Chem. Centralbl. 1868 p. 832.

Die Rohseide nahm um 9,99 Proc.,
die entschälte Seide „ 9,24 Proc. ab.

Nach längerem Liegen der beiden ganz trockenen Proben an feuchter Luft wurden sie wieder gewogen.

Die Rohseide zeigte eine Zunahme von 12,586 Proc.,
die entschälte „ „ „ „ 12,490 Proc.

Durch die Entschälung, das ist die Entfernung des Seidenleims, verliert die Seide demnach nichts an ihrer hygroskopischen Eigenschaft; es ist das Fibroin, oder vielleicht dieses und mit ihm gleichzeitig der Seidenleim, an das sich diese Eigenschaft knüpft.

Fr. Goppelsröder ¹⁾ berichtet über einen eigenthümlichen Fall der Beschwerung der Seide ²⁾, wo das Beschweren mit Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorcalcium vor sich gegangen war.

E. Blanchard ³⁾ giebt eine eingehende Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Seidenraupenzucht. Pasteur ⁴⁾ hat seine Untersuchungen über die Krankheit der Seidenraupe fortgesetzt.

Farbstoffe, Färberei u. Zeugdruckerei.

a) *Farbstoffe und Farbmateriellen.*

α) *Vegetabilische Farbstoffe.*

Krappfarbstoffe.

Die Wichtigkeit der aus dem Pflanzenreiche stammenden Farbstoffe nimmt immer mehr und mehr ab. Konnte vor etwa einem Jahre noch in des Verf.'s Bericht über die chemischen Produkte auf der Pariser Ausstellung ⁵⁾ gesagt werden, dass durch die Entwicklung der Theerfarbenindustrie alle Farbstoffe des Pflanzenreiches entbehrlich geworden seien bis auf zwei, nämlich den Krapp und den Indig, und zugleich die Hoffnung ausgesprochen werden, dass eine der nächsten Industrieausstellungen die aus der anorganischen Welt und deren Elementen aufgebauten Farbstoffe des Krapps und des Indigs aufzuweisen haben würden, so ist die Erwartung bezüglich des Krappfarbstoffes bereits realisiert. Es ist nämlich den Chemikern C. Graebe und

1) Fr. Goppelsröder, Journ. f. prakt. Chemie CV p. 117; Polytechn. Centralbl. 1869 p. 200.

2) Jahresbericht 1856 p. 301, 302; 1858 p. 482; 1861 p. 518, 519.

3) Rapports du Jury international. Paris 1868 Tome XII p. 403.

4) Bullet. de la société d'encouragement 1868 Septbr. p. 568.

5) R. Wagner, Technol. Studien, Leipzig 1868 p. 84.

C. Liebermann¹⁾ gelungen, den Beweis zu liefern, dass das Alizarin ein Derivat des Anthracens $C_{28}H_{10}$ ist. Die künstliche Darstellung des Alizarins aus dem Anthracen ist geglückt. Die Eigenschaften des gewonnenen Produktes, so wie die auf mordancirter Baumwolle producirten Farben beweisen vollständig die Identität des künstlichen Alizarins mit dem aus der Krappwurzel. Die genannten Chemiker geben dem Alizarin die Formel $C_{28}H_8O_6$. Mit dieser Formel stimmen auch vollständig die neuerdings von A. Strecker²⁾ veröffentlichten Analysen des Alizarins überein. Ist das Alizarin $C_{28}H_8O_6$, so erhält das Purpurin die Formel $C_{28}H_8O_{10}$ (es ist mithin Oxylizarin).

Bekanntlich fand E. Kopp³⁾ (früher in Saverne, nun in Turin), vor einigen Jahren, dass die Farbstoffe des Krapp mit grosser Leichtigkeit von wässriger schwefliger Säure aufgenommen werden. War nun auch in quantitativer Beziehung das Ergebniss ein für das Verfahren sehr günstiges, so stellte sich doch der Anwendung in der Technik der Uebelstand entgegen, dass die beiden Farbstoffe des Krapp, Alizarin und Purpurin, beim Drucken verschiedene Beizen erfordern, um glänzende Farben zu liefern, so dass das Gemenge beider nur matte und glanzlose Farben gab. Um daher diese beiden Farbstoffe zu trennen, bedient sich E. Kopp⁴⁾ (nach einem für Frankreich genommenen Brevet)⁵⁾ derselben Methode, wie sie bereits zur Trennung des Chinin vom Cinchonin in Anwendung gebracht wird, er behandelt nämlich das Krappextract mit Weingeist, Holzgeist oder einem der aus Gastheer und amerikan. Steinöl gewonnenen Kohlenwasserstoffe, von denen sich besonders der sogen. Petroleumäther wegen seines grossen Lösungsvermögens zur Anwendung empfiehlt. In besonderen Fällen erweist sich ein Zusatz von Thonerdenatron zum Lösungsmittel sehr zweckmässig. (Eine sehr ausführliche Arbeit Kopp's

1) C. Graebe u. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1868 p. 104; 1869 p. 14 (ferner Dingl. Journ. CXCI p. 342; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 279; Chem. Centralbl. 1868 p. 948).

2) A. Strecker, Zeitschrift für Chemie 1868 p. 263; Polyt. Centralblatt 1868 p. 824.

3) Jahresbericht 1859 p. 505; 1861 p. 554; 1864 p. 558 u. 564.

4) E. Kopp, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1868 XXXVII p. 437; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 161; Monit. scientif. 1868 p. 94; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 329; Chem. Centralbl. 1868 p. 1100; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 125.

5) Die gegenwärtige Adresse des Herrn Prof. E. Kopp ist:

E. Kopp, Professore al Museo R. Industriale Italiano.

Torino

Via del Ospedale.

über die fabrikmässige Darstellung von Krappextracten für den Zeugdruck ist als Brochüre¹⁾ erschienen.)

Zur Gewinnung der Farbstoffe aus Krapp will A. Paraf²⁾ (in Boston) die Eigenschaft des Kupferoxydammoniak benutzen, die Cellulose aufzulösen. Das Verfahren besteht in zwei Operationen, einerseits in der Entfernung der Cellulose aus der Krappwurzel mit Kupferoxydammoniak und anderseits in der Trennung des hierbei von der Cellulose abgeschiedenen Farbstoffes von dem Kupferoxyd. Der fein gemahlene Krapp wird zunächst einer Gährung unterworfen und, sobald diese begonnen hat, so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als sich im Waschwasser noch Zucker nachweisen lässt. Durch dieses Waschen gehen 50 Proc. der Substanz in Lösung; der Rückstand besteht aus Holzfaser, Purpurin und Alizarin. Um die Farbstoffe von der Faser zu trennen, wendet Paraf ein Verfahren an, welches dem jetzt gebräuchlichen im Princip gerade entgegengesetzt ist. Alle Darstellungsmethoden für die Krappfarbstoffe beruhen nämlich darauf, die letzteren durch irgend ein Lösungsmittel aus der Faser zu ziehen, so dass diese ungelöst zurückbleibt; das neue Verfahren aber gründet sich darauf, dass die Holzfaser von einem passenden Lösungsmittel aufgenommen wird, in welchem Alizarin und Purpurin unlöslich sind. Paraf bedient sich nun zum Extrahiren der Krappblumen, welche 84 Proc. Holzfaser und 16 Proc. Farbstoffe enthalten, einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung, welche bekanntlich die Pflanzenfaser löst, während Alizarin und Purpurin mit dem Kupfer eine in der Flüssigkeit unlösliche Verbindung geben. 100 Thle. Krappblumen werden mit 84 Thln. möglichst fein zertheilten Kupfers (in Form von Dreh- oder Feilspänen) innig gemischt und mit so viel Ammoniak übergossen, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht. Die Mischung muss in einem metallnen Gefäss vorgenommen werden, welches mit einem Deckel versehen ist, der, um der Luft Zutritt zu gestatten, durchbohrt ist. Die Einwirkung dauert 6 — 8 Tage, während welcher Zeit täglich 2 oder 3 Mal unter Umrühren Ammoniakgas in die Flüssigkeit eingeleitet wird. Zeigt sich statt des Krapppulvers ein braunschwarzer Niederschlag, welcher eben die unlösliche Alizarin- und Purpurinkupferverbindung darstellt, so wird die Operation unterbrochen, der Niederschlag wird durch Decantirung oder auf

1) Perfectionnements apportés au traitement de la Garance et à la fabrication des extraits de Garance pour l'impression par E. Kopp. Mulhouse 1867. Imprimerie de L. L. Bader. (Vom Verf. eingesendet unterm 15. Mai 1868.)

2) Paraf, Scientif. American. 1868 March p. 28; Monit. scientif. 1868 p. 460; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 515; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 349, 354; Chem. Centralbl. 1868 p. 1114.

dem Filter ausgewaschen und getrocknet, wenn zur Ausziehung der Farbstoffe Alkohol angewendet werden soll. In diesem Falle wird zunächst das Pulver in Alkohol suspendirt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer ausfällt, während der Alkohol die Farbstoffe aufnimmt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat eingedampft; der Rückstand ist ein Gemenge beider Farbstoffe. Auch die in Wasser suspendirte Verbindung kann man durch Schwefelwasserstoff zersetzen, hierbei fällt aber neben dem Schwefelkupfer auch Alizarin und Purpurin mit nieder. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und getrocknet, um dann mit Alkohol die Farbstoffe ausziehen zu können. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure endlich zersetzen die Verbindung ebenfalls, das Kupfer wird gelöst, während die Farbstoffe zurückbleiben. Endlich kann man die Trennung auch noch auf folgende Weise vornehmen. Nachdem die ammoniakalische Kupferlösung hinreichende Zeit gewirkt hat, versetzt man den Brei mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, welche den gelösten Faserstoff niederschlägt und die Kupferverbindungen der Farbstoffe zerlegt. Durch Waschen entfernt man das Kupfer, trocknet den Niederschlag, pulverisirt ihn und zieht mit Alkohol die Farbstoffe aus. — Das Verfahren hat leider den Uebelstand an sich, viel zu theuer zu sein. Der Umstand, dass der Krapp nur sehr feingepulvert zur Verarbeitung kommen darf, der enorme Consum von Kupfer bei verhältnissmässig geringer Ausbeute an Farbstoffen, die in der Praxis nicht gut durchführbare Anwendung von Schwefelwasserstoff, für welchen allerdings wol ebenso gut Schwefelnatrium angewendet werden könnte, und endlich der Consum des Weingeistes stehen seiner Anwendung in der Praxis hindernd im Weg.

Zur Gewinnung der Farbstoffe aus Krapp liess sich A. Clavel¹⁾ (in Basel) die Anwendung des Petroleum oder schwerer Steinkohlentheeröle in Verbindung mit mineralischen Säuren, z. B. Salzsäure, in England patentiren.

Nach E. Leitenberger²⁾ löst sich das Purpurin bei 25° — 55° C. in Wasser in ziemlich bedeutender Menge, während bei dieser Temperatur von Alizarin nur Spuren aufgenommen werden. Erst bei 75° beginnt das Alizarin sich zu lösen. Gestützt auf diese Beobachtung verfährt Leitenberger zur Trennung beider Krappfarbstoffe folgendermaassen. Der gemahlene Krapp wird in einer hinreichenden Menge Wasser vertheilt, die Flüssigkeit durch

1) A. Clavel, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 349.

2) E. Leitenberger, Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 332; Monit. scientif. 1868 p. 209; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1279; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 254.

Dampf langsam auf 25° — 55° erhitzt und einige Zeit bei dieser Temperatur erhalten, ohne dieselbe zu überschreiten. Die gefärbte Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Rückstand nochmals mit frischem Wasser bei 25° — 55° behandelt und dieses Verfahren so lange wiederholt, als sich die Flüssigkeit noch färbt zeigt. Aus den vereinigten Extracten wird das Purpurin mit Kalk- oder besser mit Barytwasser niedergeschlagen, von denen ein Ueberschuss nicht schadet. Der Kalklack wird darauf mit überschüssiger Salzsäure zersetzt; das Purpurin scheidet sich ab und ist nach dem Filtriren und Trocknen zum Gebrauch fertig, wenn man es nicht durch Auflösung in siedendem Holzgeist von einigen etwa anhängenden Unreinigkeiten befreien will. Zur Gewinnung des Alizarin aus dem so behandelten Krapppulver muss dasselbe zunächst getrocknet werden; dann kocht man es in mit Dampf geheizten Gefässen mit Holzgeist so oft wiederholt aus, als noch die Flüssigkeit gefärbt wird. Das Alizarin wird aus der Lösung durch langsames Eingiessen derselben in Wasser unter beständigem Umrühren erhalten; durch das langsamere Eingiessen soll sich nach dem Verf. ein Alizarinhydrat bilden, welches unlöslicher in Wasser ist als das Alizarin selbst. Der Niederschlag giebt getrocknet ein Präparat, welches fast chemisch rein ist. Verf. will auf diese Weise 2 — 3 Proc. des Krapps an Purpurin und $4\frac{1}{2}$ Proc. Alizarin erhalten haben. Zur Vergleichung des Werthes der Produkte führt er an, dass zum Ausfärben von 5 Grm. mit Eisensalz gebeizter Baumwolle, bei Fixirung mit arsensaurem oder kieselsaurem Natron 0,2 Grm. des nach obiger Methode bereiteten Alizarin, 7 bis 8 Grm. Krapp, 2 Grm. Garancin oder 0,8 Grm. Alizarin von Schaaß & Lauth erforderlich seien. — Die Apparate, welche der Verf. bei der Extraction von Farbstoffen anwendet und welche bereits früher bekannt gemacht worden sind, bestehen aus zwei Kesseln, deren Festigkeit hinreichend ist, um sowol einen innern Druck von mehreren Atmosphären, als auch den äussern Druck der Atmosphäre auf den luftleeren Raum aushalten zu können. Beide cylindrische Kessel sind neben einander aufgestellt und durch ein Rohr, welches nahe am Boden einmündet, mit einander verbunden. Bringt man nun in den ersten Kessel das zu extrahirende Pulver, füllt darauf den zweiten, ohne den ersten luftdicht zu schliessen, zu 8 bis 9 Zehntel seines Inhalts mit Wasser, so wird, wenn man jetzt den zweiten Kessel luftdicht schliesst und das Wasser darin zum Kochen erhitzt, das letztere durch den Dampf in das erstere Gefäss gedrückt werden, sich dort mit Farbstoff sättigen und beim Abstellen des Heizdampfes damit in das zweite Gefäss zurücktreten. Ist die Flüssigkeit durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens gesättigt, so pumpt man sie in ein Reservoir, von wo sie über ein Filter von Leinenzeug von unten geht und ein-

gedickt oder eingetrocknet wird. Es braucht wol kaum bemerkt zu werden, dass für den speciellen Fall der Trennung des Purpurin vom Alizarin die Benutzung des kochenden Wassers ausgeschlossen ist, die Construction des Apparats also abgeändert werden muss.

Zur Ueberführung der verschiedenen Farbstoffe des Krapps, wie des Purpurins, Pseudopurpurins, Purpuroxanthins u. s. w. in Alizarin bedient sich Martin ¹⁾ (in Avignon) folgender Methode. Das die Farbstoffe enthaltene Extract wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit fein zertheiltem Zink oder einem andern gleichwirkenden Metall ersetzt und soweit erhitzt, dass die Entwicklung von schwefliger Säure, welche schliesslich statt findet, einige Zeit andauert. Nachdem das Gemisch wieder erkaltet ist, verdünnt man es mit Wasser und wäscht die dadurch ausgefallten Farbstoffe noch wiederholt aus, bis der Rückstand frei von schwefliger Säure ist und möglichst neutral reagirt. Hat man gut gearbeitet, so besteht das Produkt nur aus Alizarin, ist frei von Purpurin und kann überall da in Anwendung kommen, wo das erstere erforderlich ist. — (Diese Reaction wandte Roussin ²⁾ bereits früher an, um mit Binitronaphtalin künstliches Alizarin darzustellen. Dies gelang jedoch nicht. Statt dessen erhielt er das von Kopp später sogenannte Naphtazarin $C_{18}H_4O_3$.)

Indig.

G. Leuchs ³⁾ beschäftigte sich mit der Werthsermittlung des Indigs. Die Versuche von Erdmann und Frisch ⁴⁾, welche durch die von Ullgren ⁵⁾ bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigo durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigo viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indigo begleitende Stoffe von den Maassflüssigkeiten verbrauchen. Diese Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten

1) Martin, Bullet. de la soc. chim. 1867 VIII p. 463; Monit. scientif. 1868 p. 93; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 341; Chem. Centralbl. 1868 p. 1114; Polyt. Notizbl. 1868 p. 144; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 118.

2) Jahresbericht 1861 p. 550.

3) G. Leuchs, Journ. für prakt. Chemie CV p. 107; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 175; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 73.

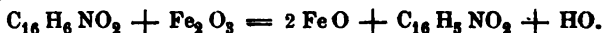
4) Jahresbericht 1864 p. 569.

5) Jahresbericht 1865 p. 650.

Indigweisslösung durch Einwirkung 1. des Sauerstoffes der Luft, 2. von oxydirenden Flüssigkeiten beruhen. Bringt man nämlich, in Anwendung des ersten Princip, auf's Feinste geriebenen Indigo durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff-, resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblaugehalt sein. Die Versuche bestätigten diese Voraussetzung. Nach der Rechnung sollten nämlich 1,00 Grm. reines Indigblau, resp. Indigweiss, bei 760 Millimeter Barometerstand 46,29 Kubikcentimeter mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen. Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigtem Indigblau bei demselben Barometerstand und derselben Temperatur, einen Verbrauch von resp. 46,06 und 45,5 Kubikcentimeter pro 1 Grm. Indigblau. Ebenso stimmen die Ergebnisse der Versuche, welche mit Indigsorten des Handels angestellt wurden, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Lufteinschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblau gab. Zu erwähnen ist, dass bei Anwendung von Eisenvitriol und Kalk als Reduktionsmittel die genauesten Zahlen erhalten werden, dagegen die Verwendung von Kalilauge und Glucose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht, die Methode im Allgemeinen gut stimmende Zahlen gegeben hat, dagegen in mehreren wiederholten Fällen dieses nicht der Fall war, sei es in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweiss oder des Gehaltes an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung.

Die unter 2. erwähnte Methode der Bestimmung des Indigblau, resp. Indigweiss durch oxydirende Flüssigkeiten lieferte stets nahezu übereinstimmende Zahlen und hat ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann. Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indigweisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduktion einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyd zu Oxydul, welches letztere, nach dem Abfiltriren des Indigblau, nach einer der bekannten Methoden, z. B. durch $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung, gemessen werden kann. Es wurde zunächst festgestellt, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd und proportionale Mengen Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren. Die Umwandlung erfolgt, wie ebenfalls durch Versuche constatirt wurde,

nach Atomgewichten. 1 Aequivalent Indigweiss ist im Stand, aus 1 Aequiv. Eisenoxyd 2 Aequiv. Oxydul zu bilden, denn



Bestimmt man das Eisenoxydul z. B. durch $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung, so ist also 1 Kubikcentim. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 0,0181 Grm. Indigblau; damit 1 Kubikcentim. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 1 Proc. Substanz anzeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen. Selbstverständlich ist zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörig feine Vertheilung des Indig, für Anwendung der genügenden, aber nicht allzu-grossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge zu tragen. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewendet werden. Der Verf. bedient sich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylinderförmiger, mit gut schliessenden Glasstopfen versehener Gläser, welche genau 300 Kubikcent. fassen oder, wenn etwas mehr, eine entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten zugesetzt erhalten, und löst darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nimmt man 100 Kubikcent. davon heraus, giebt sie zu $66\frac{2}{3}$ Kubikcent. einer mittelst Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenaunlösung, filtrirt und misst 100 Kubikcentim. vom Filtrat mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung entweder in einer Messröhre, welche in $\frac{1}{5}$ Kubikcentim. eingetheilt ist, oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 Kubikcentim. in 100 Theile getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 Proc. Indigblau im Indig. Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indig in zwei Stöpselgläsern gelöst, 100 Kubikcentim. von dem im Glas wurden zu $66\frac{2}{3}$ Kubikcent. mittelst Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenaunlösung gegeben und hiervon 100 Kubikcent. mittelst $\frac{1}{10}$ chromsaurer

Lösung gemessen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$

Kubikcentim.). Wären zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden, so würden 58,36 Theilstriche verbraucht worden sein und diese Zahl dem Procentgehalte an Indigblau entsprechen. — 100 Kubikcentim. der zweiten Indiglösung wurden durch Luft einschlagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der Niederschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,234 Grm. Indigblau. Diese 100 Kubikcentim. Lösung (oder = 0,234 Grm. Indigblau) entsprechen dem $\frac{1}{3}$ Theile der ganzen verwendeten Indig-

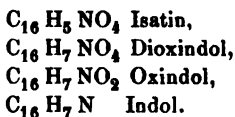
menge, also $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig. Nach obigem Versuch

enthält dagegen 1,00 Grm. Indig 58,86 Proc. Indigblau; demnach enthalten 0,419 Grm. Indig 0,244 Grm. Indigblau, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen stimmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die herausgenommenen 100 Kubikcentim. Indiglösung durch Wasser ersetzt, die Gläser wieder zugedekorkt, nach vollkommenem Gelbwerden je 100 Kubikcent. mit $66\frac{2}{3}$ Kubikcent. Eisenaunlösung versetzt und von der filtrirten Lösung 100 Kubikcent. mittelst chromsaurer Lösung bestimmt. Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche; da die Indiglösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung verbrauchte, um $\frac{1}{3}$ verdünnter war, so hätte nach der Rechnung gebraucht werden sollen: $56 - 18,66 = 37,34$ Theilstriche. Also auch hier Uebereinstimmung. Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indigweiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.

Die von Baeyer¹⁾ (in Berlin) erzielte Reduktion des Indigblau mittelst Zinkstaub ist von Gebr. Cahen²⁾ (in Rouen) zur Darstellung einer Zinkküpe benutzt worden. Diese in Frankreich patentirte Küpe besteht aus 6 Kilogr. gelöschtem Kalk, 1 Kilogr. Indig und 250 Grm. Zinkstaub.

Nach den Untersuchungen von Stockvis³⁾ (in Amsterdam) ist Chloroform ein vorzügliches Lösungsmittel für Indigblau. Dumas⁴⁾ (Colorist) reinigt Indig, indem er gepulverten Indig mit Anilin behandelt, wodurch Indigroth und Indigbraun aufgelöst werden.

Seine schönen Untersuchungen von A. Baeyer über die Reduktion des Indigblau⁵⁾ sind nun fortgesetzt worden. In den frühern Mittheilungen⁶⁾ ist dargethan worden, dass es gelingt, aus dem Isatin allen Sauerstoff herauszunehmen und durch zwei Mittelglieder, das Dioxindol und Oxindol, zu der Muttersubstanz desselben, dem Indole, zu gelangen. Die Formeln dieser Körper stehen in folgendem Zusammenhang:



1) Jahresbericht 1867 p. 633.

2) Monit. scientif. 1868 p. 280.

3) Stockvis, Dingl. Journ. CXG p. 342; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 175.

4) Dumas, Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 360.

5) A. Baeyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1868 p. 17; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 200; Chem. Centralbl. 1868 p. 945

6) Jahresbericht 1867 p. 633.

In der Erwartung, dass das Indol sich auch direct aus dem Indigblau darstellen lassen würde, behandelte Verf. dieses mit Zinn und Salzsäure. Zuerst bildet sich die Verbindung von Indigweiss mit Zinnoxidul als ein grünes Pulver, bei längerem Erhitzen geht die grüne Farbe aber in eine rein gelbe über, indem sich die Zinnverbindung eines weiter reducirten Indigblaus bildet. Die höhere Reduktionsstufe des Indigos hat wegen ihrer ausserordentlich leichten Oxydirbarkeit noch nicht isolirt werden können; sie verwandelt sich an der Luft sofort in einen rothen Körper, der in Alkohol löslich ist und Aehnlichkeit mit den Condensationsprodukten besitzt, die dem Indin nahe stehen. Indigblau daraus wieder zu erzeugen, ist merkwürdiger Weise bis jetzt noch nicht gelungen, obgleich das erste Reduktionsprodukt, das Indigweiss, an der Luft bekanntlich sofort in Indigblau übergeht. Rührt man die gelbe Zinnverbindung mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so bildet sich unter Erwärmung eine grüne pulvrige Masse, indem aus der Zinnverbindung vermuthlich die Zinkverbindung entsteht. Diese Masse liefert beim Erhitzen Indol in reichlicher Menge. Hierdurch ist also bewiesen, dass das Indol auch die Muttersubstanz des Indigblaus ist und dass dieses durch Eintritt von Sauerstoff in das Indol entsteht. Bei der Bildung des Indigweisses addirt sich nur 1 Wasserstoff-Atom zu $C_{16}H_5NO_2$, es muss daher die Formel des Blaus verdoppelt werden, wofür auch die amorphe Beschaffenheit desselben spricht. Man kann sich hiernach das Blau am einfachsten so vorstellen, dass man annimmt, 2 Indole werden durch 2 Atome Sauerstoff in der Weise zusammengehalten, dass ein jedes Sauerstoff-Atom ein Wasserstoff-Atom in den Seitenketten der Indole ersetzt.

Bei der Reduktion zu Indigweiss wird ein Sauerstoff-Atom ausgelöst, bei der weiteren Reduktion wird dann auch das zweite Sauerstoff-Atom ausgehoben und die beiden Molecule getrennt, indem eine dem Oxindol isomere Substanz entsteht. Bei dieser Annahme ist ersichtlich, wie die Oxydation der letzteren nicht wieder Indigblau zu liefern braucht. Bei der kalten Indigküpe erlitt man bisher einen beträchtlichen Verlust an Farbstoff, den Ullgren¹⁾ bei sorgfältigen analytischen Versuchen auf 13 Proc. angiebt, und bei der Gährungsküpe, welche auf einem complicirteren Reduktionsprocesse beruht, können diese Verluste noch viel beträchtlicher werden. Die nahe liegende Vermuthung, dass dieser Verlust durch eine zu weit gehende Reduktion veranlasst wird, hat durch die Bildung der gelben Zinnverbindung ihre Bestätigung gefunden, und durch den Umstand, dass die soweit reducirte Substanz nicht wieder Indigblau liefert. Bei dem Gährungs-

1) Jahresbericht 1865 p. 651.

processe, vermittelt dessen der Indigo aus den Pflanzen gewonnen wird, scheint auch ein Theil des Indigos zu weit reducirt zu werden, es hat nämlich das in dem käuflichen Farbstoffe in grosser Menge enthaltene Indigroth die grösste Aehnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt der Substanz in der gelben Zinnverbindung. Bei der Zersetzung des Eiweisses mit Kali und bei der Verdauung des Eiweisses haben Bopp und Kühne Indol, oder wenigstens sehr ähnliche Substanzen erhalten. Da ausserdem Indigo bisweilen im Harne auftritt, so ist es wahrscheinlich, dass die Indolgruppe im Eiweisse enthalten ist, und je nach der Art des Fermentes als Indol oder als Indigo abgeschieden wird. Sollte die Bildung des Farbstoffes aus der Indigopflanze vielleicht auch nur der Wirkung eines besonderen Indigferments auf das Eiweiss derselben zuzuschreiben sein?

Gelbe Farbstoffe.

B. Bolley¹⁾ liess von zweien seiner Schüler (Suida und Daube) die Arbeit A. Vogel's²⁾ über das Curcumagelb revidiren. W. Stein³⁾ setzte seine Untersuchungen über die Rhamnusfarbstoffe fort. Ebenso auch Lefort⁴⁾. Bezüglich der von Mittenzwey in Zwickau eingeführten Safransurrogate siehe Theerfarben.

β) Theerfarbstoffe.

a. *Darstellung der Roh- und Zwischenprodukte.* J. Wolff⁵⁾ (in Friedensau bei Ludwigshafen a. R.) giebt Beiträge zur Analyse des käuflichen Anilins, bestehend bekanntlich aus einem Gemenge von Anilin, Toluidin, Paranilin, Xylidin, Cumidin mit Spuren von Leukol (Lepidin) und Naphtalidin. Wenn man von M. Reimann's Methode der Anilinlösung⁶⁾ absieht, so ist das 1864 von H. Stöss⁷⁾ angegebene Verfahren wohl das beste, um die Zusammensetzung des Anilins kennen zu lernen. Die Resultate, nach Stöss erhalten, gestatten, wie der Verf. im Nachstehenden nachweist, die Mengen von Anilin und Toluidin im käuflichen Anilin zu ermitteln. Chemisch

1) P. Bolley, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 47; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 499; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 74.

2) Vergl. Gerhardt, Traité de chimie organique 1856 IV p. 286.

3) W. Stein, Polyt. Centralbl. 1868 p. 1176; Chem. Centralbl. 1868 p. 801; Journ. f. prakt. Chemie CV p. 97.

4) Lefort, Monit. scientif. 1868 p. 1049.

5) J. Wolff, Zeitschrift für analyt. Chemie 1867 p. 353; Polyt. Centralblatt 1868 p. 418.

6) Jahresbericht 1867 p. 565.

7) Jahresbericht 1864 p. 529.

reines Anilin destillirt bei 182° C. vollständig ab. Das feinste Anilin des Handels, welches dem Verf. je vorkam, war das von Coupiér in Paris, welches aus krystallisirtem Benzol dargestellt ist. Dasselbe giebt bei 183° C. 90 Proc. ab, von 183 bis 185° noch 8 Proc., kommt also dem chemisch reinen Anilin sehr nahe. Toluidin siedet bei 198° C. Der mittlere Siedepunkt eines Gemisches von 1 Th. Anilin und 1 Th. Toluidin muss bei zwei so sehr ähnlichen Körpern die arithmetische Mitte zwischen 182 und 198° C. sein, also gleich $\frac{182 + 198}{2} = 190^{\circ}$; d. h. es wird dies der mittlere constante Siede-

punkt eines solchen Gemisches sein. Der Verf. stellte sich eine Mischung von 50 Grm. Anilin mit 50 Grm. Toluidin dar und erhitzte dieselbe. Von 182° C. an begann die Destillation. Die Temperatur blieb eine Zeit lang 183,5, und während dieser Zeit destillirten 5 Grm. über. Von da stieg der Siedepunkt auf 187,5°, auf welchem Punkte die Temperatur lange stehen blieb, und dabei destillirten 45 Grm. über. Nachdem 45 Grm. übergegangen waren, stieg der Siedepunkt auf 192,5, wobei wieder 45 Grm. abgingen; von da an destillirten zwischen 195 und 198, d. h. bei 196,5°, wieder 5 Grm. ab, während in der Retorte eine Spur zurückblieb. Die Resultate dieser Operation lassen sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

a)	{	Von 182—185, also bei 183,5 gingen über 5 Grm. ;				
		"	185—190,	"	187,5	" " 45 "
		"	190—195,	"	192,5	" " 45 "
		"	195—198,	"	196,5	" " 5 "

Man sieht daraus, dass die eine Hälfte unter 190° und die andere Hälfte über 190° abdestillirte, dass also 190° der mittlere Siedepunkt ist. Hat man ein Gemisch von 1 Th. Anilin und 2 Th. Toluidin, so wird der mittlere Siedepunkt gleich sein der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem doppelten Siedepunkte des Toluidins, dividirt durch die Anzahl der Summanden; also in diesem Falle ist der Siedepunkt

$$S = \frac{182 + 2 \times 198}{3} = 192,666^{\circ}.$$

Ein Gemisch, welches der Verf. sich aus 66,66 Th. Toluidin und 33,3 Th. Anilin darstellte, zeigte folgendes Verhalten:

b)	Von 185—190°, also bei 187,5° gingen über 18 Proc.						
	"	190—195°,	"	192,5°	"	60	"
	"	195—198°,	"	196,5°	"	22	"

Ein Gemisch von 1 Th. Anilin und x Th. Toluidin wird daher einen Siedepunkt besitzen, der gleich ist der Summe vom einfachen Siedepunkte des Anilins und dem xfachen Siedepunkte des Toluidins, dividirt durch x + 1, also:

$$\text{Siedepunkt } S = \frac{182 + 198 \cdot x}{x + 1} = (\text{Formel I.}),$$

worin x anzeigt, wie viel Mal mehr Toluidin im Gemische enthalten ist als Anilin. Aus dieser Formel erhält man durch Transformation

$$\text{folgende: } x = \frac{S - 182}{198 - S} \quad (\text{Formel II.}).$$

Durch die Formeln I und II ist es nun möglich, für jede beliebige Mischung den mittleren Siedepunkt zu bestimmen, und aus den Quantitäten, welche bei der Destillation einer Mischung von Anilin und Toluidin von je 5 zu 5° (bei den constanten Siedepunkten) übergehen, das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile zu berechnen. Auch zeigt die Formel II an, dass das Verhältniss des Anilins zum Toluidin bei gleichem Destillationsgrade der Mischung immer dasselbe ist, und es ist also möglich, diese Verhältnisse für jeden constanten Siedepunkt festzustellen. Denn, um das Verhältniss in einem Gemische zu finden, welches bei 183,5° C. vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{183,5 - 182}{198 - 183,5} = \frac{1,5}{14,5} = 0,1034 \dots$$

Also verhält sich darin das Anilin zum Toluidin wie 1 : 0,1034 ... oder ungefähr wie 10 : 1. Für Anilin, welches bei 187,5° oder zwischen 185 und 190° vollständig abdestillirt, hat man:

$$x = \frac{187,5 - 182}{198 - 187,5} = \frac{5,5}{10,5} = 0,52,$$

d. h. in demjenigen Antheil, welcher zwischen 185 und 190° abdestillirt, verhält sich das Anilin zum Toluidin wie 1 : 0,52 oder ca. 2 : 1. Ebenso findet man bei 192,5° das Verhältniss ungefähr wie 1 : 2 und bei 196,5° dasselbe wie 1 : 10.

Diese Resultate sind übersichtlich in folgender Tabelle dargestellt:

Derjenige Antheil, welcher überdestillirt:

von 182—185° oder bei 183,5°, enthält	$\frac{10}{11}$	Anilin und	$\frac{1}{11}$	Toluidin
" 185—190° " " 187,5°, " "	$\frac{2}{3}$	"	$\frac{1}{3}$	"
" 190—195° " " 192,5°, " "	$\frac{1}{3}$	"	$\frac{2}{3}$	"
" 195—198° " " 196,5°, " "	$\frac{1}{11}$	"	$\frac{10}{11}$	"

Setzt man diese Werthe in die Analyse a) ein, so findet man: Von 182 bis 185° gingen über 5 Grm., und von diesen waren $\frac{10}{11}$, also 4,5454 ... Grm., Anilin, und $\frac{1}{11}$, also 0,4545 ... Grm., Toluidin. Zwischen 185 und 190° destillirten ab 45 Grm., von welchen $\frac{2}{3}$, also 30 Grm., Anilin, und $\frac{1}{3}$, also 15 Grm., Toluidin sind. Ebenso 45 Grm. von 190 bis 195°, von welchen $\frac{1}{3}$ oder 15 Grm. Anilin und $\frac{2}{3}$ oder 30 Grm. Toluidin sind. Von 195 bis 198° de-

stillirten über 5 Grm., und von diesen sind $\frac{1}{11} = 0,4545 \dots$ Anilin und $\frac{10}{11} = 4,5454 \dots$ Grm. Toluidin. Auf diese Art liefert diese Analyse alsdann folgende Resultate:

		Anilin	Toluidin
Bei 183,5° destillirten ab:	5 Grm.	4,5454... Proc.	0,4545... Proc.
" 187,5°	" 45 "	30,0000 "	15,0000 "
" 192,5°	" 45 "	15,0000 "	30,0000 "
" 196,5°	" 5 "	0,4545 "	4,5454 "

Es enthalten demnach 100 Grm. 49,9999 Grm. Anilin und 49,9999 Grm. Toluidin. Also besteht ein solches Anilin aus gleichen Theilen Anilin und Toluidin.

Ebenso lässt sich die Analyse b) ausführen und giebt folgende Resultate:

		Proc. Anilin	Proc. Toluidin
Zwischen 185—190° oder bei 187,5° gingen über	18—12	und 6	
" 190—195°	" 192,5°	" 60—20	" 40
" 195—198°	" 196,5°	" 22—2	" 20

Es enthält demnach ein solches Anilin 84 Proc. Anilin und 66 Proc. Toluidin. Die Mischung bestand also so ziemlich genau aus 2 Th. Toluidin und 1 Th. Anilin.

Aus diesen beiden Beispielen ist die Art und Weise, nach welcher man die Quantitäten des Anilins und Toluidins in der käuflichen Waare bestimmt, sehr leicht ersichtlich. Nun kommen aber auch manchmal Aniline im Handel vor mit abnormen constanten Siedepunkten. Während der Verf. z. B. schon mehrere Aniline selbst dargestellt hatte, welche bei 183,5° constant siedeten, erhielt er ein Mal ein anderes, welches bei 184,5° vollkommen abdestillirte. In einem solchen Falle muss man die Formel II zu Hilfe nehmen und für S den Werth 184,5°

$$\text{einsetzen. Also: } x = \frac{S - 182}{198 - S} = \frac{184,5 - 182}{198 - 184,5} = \frac{2,5}{13,5} = 0,185.$$

Also verhält sich das Anilin in dieser Waare zum Toluidin wie 1:0,185, oder Toluidingehalt verhält sich zur ganzen Masse wie 0,185:1,185 oder wie 15,6:100; also enthält dieses Anilin noch 15,6 Proc. Toluidin. So muss man das feinste Coupier'sche Anilin, welches 90 Proc. bei 183° und 8 Proc. von 183 bis 185 abgab, folgendermaassen berechnen: Toluidingehalt bei 183°

$$= \frac{S_1 - 182}{198 - S_1} = \frac{183 - 182}{198 - 183} = \frac{1}{15} = 6 \text{ Proc. Toluidingehalt}$$

bei 183 bis 185° oder 184°

$$= \frac{S_2 - 182}{198 - S_2} = \frac{184 - 182}{188 - 184} = \frac{1}{7} = 1,143 \text{ Proc.}$$

Also enthält ein solches Anilin 92,857 Proc. Anilin und 7,143 Proc. Toluidin. Der Verf. erwähnt noch, dass man zwar den mittleren Siedepunkt einer Mischung von vorn herein wohl bestimmen kann, dass es aber unmöglich ist, diejenige Quantität der Mischung, welche bei jedem einzelnen constanten Siedepunkte oder zwischen oben angegebenen Graden übergeht, aus dem quantitativen Verhältnisse des Anilins zum Toluidin von vorn herein zu bestimmen. Diese Quantitäten sind innerhalb gewisser Grenzen sehr variabel und scheinen hauptsächlich von der mehr oder weniger innigen Vermischung des Toluidins mit dem Anilin abzuhängen.

A. Rosenstiehl¹⁾ (in Mühlhausen) beschreibt die Methode, durch welche Anilin neben Toluidin erkannt werden kann. Der Verf. hatte ein Gutachten über die Natur des von Coupier in Poissy unter dem Namen *rouge de toluène* neuerdings in den Handel gebrachten eigenthümlichen rothen Farbstoffes abzugeben. Dadurch war er genöthigt, sich nach einem Mittel umzusehen, welches die Abwesenheit von Anilin in dem von Coupier zur Fabrikation des neuen Roths verwendeten *flüssigen Toluidin* mit Bestimmtheit nachzuweisen gestattete. Als charakteristisch für Anilin ist schon seit langer Zeit die blaue Färbung bekannt, welche dasselbe bei Anwendung von Chlorkalk annimmt. Da Toluidin sich unter gleichen Umständen nur braungelb färbt, so würde diese Reaktion ohne Weiteres ganz geeignet sein, mit Toluidin gemengtes Anilin zu erkennen, wenn nicht die bei Einwirkung von Chlorkalk auf Toluidin sich bildenden braunen Stoffe das Blau des Anilins gänzlich verdeckten. Um diesen Uebelstand zu beseitigen und die Reaktion brauchbar zu machen, versuchte der Verf. die unter dem Einflusse des Chlorkalks aus beiden Basen entstehenden verschiedenen Produkte durch *Aether* zu trennen. Es gelang dies nicht nur vollkommen, sondern er fand dabei auch, dass die Anilinreaktion, die von jeher als äusserst vergänglich bezeichnet worden war, bei Anwendung von Aether bedeutend an Stabilität und Empfindlichkeit gewinnt. Der Aether löst nämlich nicht nur die braunen, aus Toluidin entstehenden Stoffe auf, sondern ebenso auch die harzigen Körper, welche bei weiterer Einwirkung von Chlorkalk auf Anilin entstehen und welche die zuerst aufgetretene schöne Farbenreaktion so rasch wieder gänzlich verdecken. Auf Grund verschiedener vergleichender, von dem Verf. selbst und von dessen Assistenten C. C l e m m angestellter Versuche erscheint nun folgendes Ver-

1) A. Rosenstiehl, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1867 p. 357; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 192; Chem. News 1868 No. 429 p. 94; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 77; Polyt. Centralbl. 1868 p. 494; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 89; Polyt. Notizbl. 1868 p. 67.

fahren als das einfachste und sicherste, um selbst die kleinsten Mengen von Anilin noch neben Toluidin nachweisen zu können. Man löse die zu prüfende Base — nur auf die Base, nicht aber auf deren Salze, ist die Methode anwendbar — in Aether auf, füge das gleiche Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung zu. Jeder Tropfen bringt in den wässerigen Flüssigkeiten eine braune Trübung hervor, die beim Umschütteln sich in dem Aether löst, so dass dann die blaue Färbung der wässerigen Schicht hervortritt. Man fahre fort mit dem Zusatze von Chlorkalklösung, bis die Intensität des Blau nicht mehr zunimmt. Für 1 Grm. Base sind beispielsweise die günstigsten Verhältnisse: 10 Kubikcentimeter Aether, 10 Kubikcentim. Wasser und 5 Kubikcent. Chlorkalklösung von 1,055 spec. Gewicht (8° B.), wie sie im Handel vorkommt. Ein auf diese Weise behandeltes Gemisch von 1 Grm. reinem krystallisirten Toluidin und 1 Milligramm (also $\frac{1}{10}$ Proc.) Anilin lieferte 20 Kubikcent. blaugefärbte wässrige Flüssigkeit. — Die Intensität der Färbung, durch eine Schicht von 22 Millimeter Dicke gesehen, entsprach der neunten Nüance der Chevreul'schen chromatischen Tonleiter des reinen Bau. (*Gamme chromatique de Chevreul, Bleu pur* Nr. 9.) Man kann nach diesem Verfahren die Menge des Anilins in Gemischen von Anilin und Toluidin selbst annähernd quantitativ bestimmen, indem man so lange mit gemessenen Mengen von Wasser verdünnt, bis die Intensität des Blau einen gewissen als Basis der Vergleichung angenommenen Punkt erreicht hat.

Rosenstiehl¹⁾ hat im Anilinöl eine neue mit dem Toluidin isomere Base entdeckt, die er vorläufig Pseudotoluidin nennt. Führt man das Toluol des Steinkohlentheers in Toluidin über, so erhält man eine nicht krystallisirbare Base; Gräfinghoff hat dies durch die Annahme zu erklären gesucht, dass das Toluidin in zwei Modificationen, einerseits als flüssiger, anderseits als fester Körper, zu bestehen vermöge. Aehnliche Verschiedenheiten sind bei dem Nitrotoluin beobachtet worden; Jaworsky hat dieses in krystallisirtem Zustand dargestellt und Alexeyeff hat bewiesen, dass dieser Körper durch Reduktion in vollständig krystallisirbares Toluidin umzuwandeln ist. Kekulé schloss daraus, dass das bis dahin bekannte flüssige Nitrotoluin ein unreines Produkt sein müsse. Coupiér bringt nun seit etwa drei Jahren ein Toluidin in den Handel, das nur 20 Proc.

1) A. Rosenstiehl, Compt. rend. LXVII p. 45; Monit. scientif. 1868 p. 716; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 193; Chemic. News 1868 No. 452 p. 52; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 557; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 393; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1257; Chem. Centralbl. 1868 p. 977; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 323.

Anilin enthält und nur theilweise krystallisirt. Dieses flüssige Toluidin hat die werthvolle Eigenschaft, mit Arsensäure einen dem Fuchsin analogen rothen Farbstoff zu liefern, eine Eigenschaft, die man bisher nur einem Gemisch von Anilin und Toluidin zuschrieb; man hat daher die Ansicht ausgesprochen, dass die flüssige Form des Coupier'schen Produkts von einem Gehalt an Anilin herrühre. Dem steht aber entgegen erstens der constante Siedepunkt (198° C.) der Base, zweitens deren elementare Zusammensetzung, welche der Formel des Toluidin entspricht, und endlich der Umstand, dass dieser Körper ein viel höheres Ausbringen an reinem Roth ergibt, als die günstigsten Mischungen von reinem Anilin und krystallisiertem Toluidin. Erkältet man flüssiges Toluidin unter den Gefrierpunkt und bringt dann einen Tropfen Wasser darauf, so wird die Masse zum Theil fest; das krystallisierte Toluidin scheidet sich ab, während die zurückbleibende Flüssigkeit noch den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Toluidin besitzt, mit Arsensäure aber weniger Roth, nämlich 15 Proc. anstatt 45 Proc., ergibt. Aus dieser Flüssigkeit hat nun Rosenstiehl die neue Base dargestellt. Man wandelt zu diesem Zwecke die Flüssigkeit zunächst in ein oxalsaures Salz um, das man dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, wobei reines oxalsaures Toluidin ungelöst zurückbleibt, während ein in Aether, Alkohol und Wasser krystallisirbares oxalsaures Salz gelöst wird. Durch Natron zersetzt liefert dieses Salz die in flüssiger Form auftretende neue Base. Ueber geschmolzenem Kali frisch rectificirt, ist dieselbe farblos, an der Luft färbt sie sich aber allmähig. Bei -20° C. ist sie noch flüssig; ihr Geruch erinnert an den des Toluidin, ihr spec. Gewicht ist 1,0002; sie siedet unter einem Druck von 744 Millimetern bei 198° C. Die Analysen desselben führten zu der Formel $C_{14}H_9N$; der neue Körper ist also isomer mit Toluidin. Der Verf. nennt ihn daher vorläufig Pseudotoluidin. Coupier's flüssiges Toluidin enthält ca. 36 Proc., das käufliche Anilin sehr häufig über 20 Proc. von diesem Stoffe. Das Pseudotoluidin scheint weder mit dem Methylanilin, das bei 192° C. siedet, noch mit dem von Limpricht unter dem Namen Benzylamin beschriebenen Körper identisch zu sein, der bei 185° C. siedet. Mit Arsensäure erhitzt giebt das Pseudotoluidin kein Roth; mit reinem krystallisiertem Toluidin gemischt giebt es dagegen eine reichliche Menge eines rothen Farbstoffs, in welchem sich ein Gehalt von wenigstens 50 Proc. Rosanilinsalz nachweisen lässt; während der Reaktion destillirt viel Anilin über. Die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung erfordert noch ein näheres Studium der neuen Base. Mit Anilin gemischt und mit Arsensäure behandelt, liefert das Pseudotoluidin eine reichliche Menge eines rothen Farbstoffs von gleicher Farbe wie das Fuchsin; von dem Rosanilin unterscheidet es sich aber durch die

Löslichkeit der Base in Aether und die grössere Löslichkeit des Chlors in Wasser. — Die gegenwärtig zur Fuchsinfabrikation verwendeten Aniline enthalten viel weniger Anilin als früher, dafür aber desto mehr Pseudotoluidin. Mit chlorsaurem Kupferoxyd geben die Pseudotoluidinsalze auf Baumwolle ein schönes Schwarz, das sich dem Violett nähert, während reines Anilin unter gleichen Verhältnissen ein bläuliches Schwarz giebt.

A. Rosenstiehl¹⁾ giebt für das Anilin, Pseudotoluidin und Toluidin folgende Unterscheidungsmerkmale an. Man stellte die Basen aus Salzen dar, deren Verhalten gegen verschiedene Reagentien und gegen Lösungsmittel constant war. Unter allen bisher angegebenen Reaktionen auf Anilin ist nur eine einzige zulässig: die von Runge angegebene mit Chlorkalk. Das Pseudotoluidin trübt alle übrigen beobachteten Erscheinungen. Anilin in Wasser suspendirt wird durch Chlorkalklösung zuerst blau, dann braun gefärbt, mischt man Aether zu, so wird das Wasser bleibend blau, indem der Aether die sich braun färbenden Basen aufnimmt. Soll z. B. in Toluidin eine Beimischung von Anilin entdeckt werden, so wird 1 Grm. desselben in 10 Kubikcentimeter Aether gelöst, 10 Kubikcentimeter Wasser zugesetzt und eine Chlorkalklösung langsam unter Umrühren eingetröpfelt. Ueberschuss von Chlorkalk ist zu vermeiden. Ist auch nur wenig Anilin vorhanden, so wird das Wasser blau. Macht man sich Mischungen beider Basen von bekanntem Gehalt, so kann annähernd durch Vergleichung der Tiefe des Blau in seinem Gemisch von unbekannter Zusammensetzung das Anilin bestimmt werden. Bei Anwendung von Pseudotoluidin anstatt Anilin wird das Wasser gelb, der Aether violett gefärbt, wenn man ganz wie oben gesagt worden, damit verfährt, und den Aether abhebt und mit schwach saurem Wasser schüttelt. Diese Reaktion ist auch bei Gegenwart von wenig Pseudotoluidin ganz charakteristisch. Das Toluidin giebt mit Chlorkalk keine charakteristischen Reaktionen. Wird Anilin oder Pseudotoluidin in Schwefelsäurebihydrat $\text{SO}_3, 2 \text{HO}$ gelöst, und doppelt chromsaures Kali oder mangansaures Kali oder chlorsaures Kali oder Chlorwasser oder Bleisuperoxyd oder Königswasser hinzu gesetzt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, Toluidin bleibt ungefärbt. Umgekehrt aber wird das in Salpetersäurebihydrat gelöste Toluidin blau, wenn der Sauerstoff aus hinzugesetzter Salpetersäure entwickelt wird. Wird ein Gemenge von Anilin und Toluidin in $\text{SO}_3, 2 \text{HO}$ gelöst (bei allen diesen Reaktionen ist die geringste Ver-

1) A. Rosenstiehl, Compt. rend. LXVII p. 398; Monit. scientif. 1868 p. 809; Bull. de la soc. chim. 1868 X p. 193, 200 u. 204; Chemic. News 1863 No. 463 p. 179; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 178; Dingl. Journ. CXV p. 57 u. 60; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 365; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1392.

dünnung mit Wasser zu vermeiden) in ein trocknes Reagensglas gebracht und ein Tropfen concentrirter Salpetersäure zugesetzt, so entsteht eine zwischen fuchsinroth und blau liegende Farbe, je nach der Menge der einen oder andern der Basen. Obiger Mittheilung schliesst sich eine Notiz im *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse* an. Die käuflichen Anilinsorten enthalten die drei genannten Basen in wechselnden Verhältnissen. Das flüssige Toluidin von Coupier enthält 2 Proc. Anilin, 36 Pseudotoluidin und 62 Toluidin. Letztere beiden Basen haben gleichen Siedepunkt und gleiche Zusammensetzung. Das Toluidin giebt kein Schwarz, es giebt mit Anilin gemischt 25 Proc., Fuchsin mit Pseudotoluidin 41 Proc., aber ein Gemisch von Anilin und Pseudotoluidin kann bis 50 Proc. Fuchsin geben. Es scheinen die beiden Toluole in den Steinkohlen in verschiedenem Verhältniss vorhanden zu sein, im Theer von schottischen Steinkohlen kommt dasjenige vor, das krystallisirbares Nitrotoluol liefert, aus diesem wird das eigentliche Toluidin gemacht. Die bisher vorgeschlagenen Reaktionen auf Anilin, Toluidin und Pseudotoluidin, z. B. die Reimann'sche, sind nicht zuverlässig. Bei der Bildung von Schwarz hat das Toluidin keine oder eine sehr unbedeutende Rolle, aber sowohl das Anilin als das Pseudotoluidin liefern Schwarz.

Ueber die schädliche Einwirkung von unreinem Alkohol auf die Anilinfarben¹⁾ hat H. Tillmanns²⁾ (in Crefeld) der Redaktion des Jahresberichts folgende weitere Mittheilungen zugehen lassen. „Seit einiger Zeit liefen mehrfache Klagen über gelieferte Anilinfarben, besonders der rothvioletten Nüancen, von Färbereien ein. Da ich vollkommen überzeugt war, nur gute Farben geliefert zu haben, sah ich mich hierdurch veranlasst, diese Sache näher zu untersuchen und stellte sich dabei heraus, dass die Ursache der von den Färbereibesitzern gemachten Klagen in dem angewandten Spiritus zu suchen waren. Es wird, wie bekannt, zum Auflösen der Anilinfarben Spiritus von 90—95 Proc. verwandt und gewöhnlich die Farbe mit demselben mehr oder minder lange Zeit erwärmt oder sogar gekocht. Wenn der Spiritus rein, so wird die betreffende Farbe selbst nach längerem, sogar mehrstündigem Erwärmen nicht verändert. Die Farben hingegen, welche mit dem Spiritus aufgelöst waren, worüber Klagen eingelaufen sind, änderten sich sehr bald, einzelne wurden sogar vollständig zerstört unter Abscheidung von Produkten, welche für die Färberei ganz untauglich, indessen noch einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen werden sollen.

Nachdem ich mir verschiedene hier im Handel für die Färbereien

1) Jahresbericht 1867 p. 580.

2) H. Tillmanns, unterm 9. März 1869 eingesendet.

vorkommende Sorten Spiritus verschafft hatte, unterwarf ich dieselben in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Eberhardt in meinem Laboratorium einer näheren Untersuchung.

Einige Sorten waren fast chemisch rein, in anderen fanden sich sowol die Fuselöle des Kartoffelspiritus als auch des Rübenspiritus, alsdann mehr oder minder grosse Mengen Aldehyd; bei einigen kleine Mengen von Schwefelsäure. Die Untersuchung auf Fuselöle wurde nach der Methode von Otto vermittelt Aether vorgenommen, alsdann aus mehreren Sorten dieselben abgeschieden und ihre Einwirkung auf die Anilinfarben näher beobachtet. Es wurden 2 Grm. eines röthlichen Violets (Phenyl-Rosanilin) mit 95 Grm. reinem Alkohol und jedes Mal mit 5 Grm. dieser gewonnenen Fuselöle versetzt, das Ganze 2 Stunden in einem Destillirapparate mit aufsteigender Kühlvorrichtung erwärmt und fand sich nach dieser Zeit die noch aufgelöste Farbe ganz geröthet und ein Theil derselben als braunes Zersetzungsprodukt abgeschieden. Bei einem Zusatz von $2\frac{1}{2}$ Proc. dieser Fuselöle war ebenfalls noch eine starke Veränderung der Farbe zu beobachten. Die Nachweisung des Aldehyd in den verschiedenen Spiritussorten geschah in der Weise, dass $\frac{1}{2}$ —1 Proc. reines Kalihydrat darin aufgelöst wurde; bei den schlechtesten Sorten zeigte sich sofort eine sehr starke Bräunung, während bei den besseren Sorten nur eine gelbe Färbung eintrat. Von dieser Lösung wurden 25 Proc. abdestillirt und mit dem Destillat die schon erwähnte Aetherprobe angestellt, wobei der bekannte zimmetartige Geruch des durch die Einwirkung des Alkalis auf Aldehyd entstehenden flüchtigen Oeles meist sehr deutlich hervortrat. Gleichzeitig schied sich beim Eindampfen der rückständigen 75 Proc. das Aldehydharz in mehr oder minder grosser Menge ab. Selbst bei den sogenannten doppelt-gereinigten zur Auflösung der Anilinfarben ganz vorzüglichen Sorten Spiritus tritt beim Erhitzen mit Kalihydrat eine schwache, gelbliche Färbung ein und sind die darin vorhandenen Spuren von Aldehyd wohl der oxydirenden Contacteinwirkung der Reinigungskohle zuzuschreiben. Grössere Mengen von Aldehyd entstehen sicherlich durch die Anwendung stark oxydirender Substanzen als Reinigungsmittel, resp. zur Zerstörung der Fuselöle; als solche werden Braunstein, zweifach chromsaures Kali etc. vielfach verwandt.

Ungleich stärker als die Fuselöle ist die Einwirkung des Aldehyds auf die Anilinfarben. Allgemein bekannt ist die Darstellung von Anilingrün durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilinroth. Es wurden 2 Grm. röthliches Violet in 100 Grm. reinem Spiritus aufgelöst und zuerst mit $\frac{1}{2}$ Proc. als Maximum reinem Aldehyd versetzt, in obigem Destillirapparat erwärmt. — Nach einstündiger Einwirkung war die Farbe zur Hälfte, nach 2 Stunden vollständig zerstört. Verschiedene Versuche mit Zusatz von kleineren Mengen Aldehyd ergaben

eine ähnliche, wenn auch minder starke Einwirkung; selbst bei einem Gehalt von $\frac{1}{40}$ Proc. Aldehyd war nach mehrstündigem Erwärmen eine deutliche Entfärbung des Violets zu bemerken. Stets hatte sich zu gleicher Zeit ein brauner Körper abgeschieden.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, wie wichtig die Anwendung eines reinen Spiritus zur Auflösung der Anilinfarben ist, und manchem Fabrikanten dieser Farben mögen Klagen über dieselben eingelaufen sein, welche durchaus unbegründet nur durch die Anwendung eines unreinen Spiritus hervorgerufen waren. Ein röthliches Violet (Phenyl-Rosanilin) stellte sich als die empfindlichste Farbe heraus, indessen alle übrigen Anilinfarben, vom Anilinroth bis zum Blau, sind dieser Einwirkung mehr oder minder unterworfen. Als beste Prüfungsmethode des Spiritus ist der Zusatz von 1 Proc. chemisch-reinem Aetzkali unter Erwärmen den Färbereibesitzern anzuempfehlen; derselbe darf nur leicht hellgelb gefärbt werden. Ferner 1 Theil Rothviolett in 50 Theile des betreffenden Spiritus auflösen und längere Zeit erwärmen, nachdem von derselben Farbe mit anerkannt gutem Spiritus eine Auflösung zum Vergleich der Nüance vorher gemacht wurde; nach halbstündigem Erwärmen darf die Farbe sich nicht verändert haben, resp. schmutziger und röther geworden sein.“

J. v. Fritzsche¹⁾ hat seine Untersuchungen über die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers²⁾ fortgesetzt. Im *Dictionnaire de Chimie*³⁾ giebt Ch. Lauth eine trefflich geschriebene Monographie über das Benzol und Nitrobenzol.

Ueber die Produktion des Steinkohlentheers in Berlin und dessen weitere Verarbeitung theilt man⁴⁾ Folgendes mit. Die Berliner Gasanstalten gewinnen als Nebenprodukt jährlich 180,000 Ctr. Steinkohlentheer, und verwerthen denselben mit 12—15 Sgr. pro Ctr. Von diesem Theer werden $\frac{5}{6}$, also etwa 150,000 Ctr., theils zur Herstellung von Dachpappen, theils zur Unterhaltung der damit gelegten Dächer verwendet. Der übrige Theil der Produktion wird in folgender Weise verarbeitet: der Theer wird einer fractionirten Destillation unterworfen, und das bei 80—125° C. gewonnene Destillat, grösstentheils aus Benzol bestehend, wird an Anilin- und Mirbanessenz-(Nitrobenzol)-Fabrikanten verkauft, vorzugsweise an die Herren Jordan in Berlin, Sachs u. Co. in Leipzig und an die grosse Badische Anilin-

1) J. v. Fritzsche, Journ. f. prakt. Chemie CV p. 129.

2) Jahresbericht 1867 p. 762.

3) Dictionnaire de Chimie par Ad. Wurtz. Paris 1869 Tome I p. 540.

4) Industrie-Blätter 1868 p. 136; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 338.

Wagner, Jahresber. XIV.

und Sodafabrik-Gesellschaft zu Ludwigshafen bei Mannheim. Das bei 125—160° C. gewonnene Destillat wird von den Gummiwaaren-Fabrikanten gekauft und fallen die Preise dafür mit dem Steigen der Siedepunkte; das bei 160—400° C. übergehende Oel, etwa 30 Proc. der in Arbeit genommenen Theermenge, enthält verschiedene Atom-complexe, in welchen das Radical Phenyl vorzugsweise vertreten ist, und wenn es darauf ankommt, reine Carbonsäure (Phenyl oxydhydrat) zu gewinnen, so wird das Destillat von 160—200° C. besonders aufgefangen. Dieses von 160—400° C. gewonnene Destillat wird vorzugsweise zur Imprägnation der Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen benutzt und wird daher auch „Imprägnations-Oel“ genannt. Der nach Abscheidung der hier gedachten flüchtigen Destillationsprodukte verbleibende Rückstand beträgt etwa 65 Proc. und wird an die Asphaltfabrikanten abgegeben.

In seinem kürzlich erschienenen Werk „*Manual de la Fabrication de couleurs d'aniline etc.*“¹⁾ giebt Th. Chateau über die Ausbeute an Theerprodukten an, dass 100 Pfd. Theer 3 Pfd. käufliches und 1½ Pfd. reines Benzol liefere, aus welchem 3 Pfd. käufliches Nitrobenzol hergestellt werden könne. Diese 3 Pfd. Nitrobenzol liefern 2,25 Pfd. Rohanilin und dieses 3,37 Pfd. rohes Anilinroth, aus dem 1,12 Pfd. reines Fuchsin gewonnen werden können. Da also 100 Pfd. Theer 1,12 Pfd. reines Fuchsin, 100 Pfd. Steinkohlen aber nur 3 Pfd. Theer liefern, so sind zur Darstellung von 1 Pfd. reinem Fuchsin ca. 3000 Pfd. Steinkohlen nöthig. Da die gesammten Gasfabriken Europa's jährlich ca. 160 Mill. Ctr. Steinkohle consumiren, so würden diese, wenn man auf 1 Ctr. Kohle 3 Pfd. Theer rechnet, ca. 53,000 Ctr. Fuchsin liefern können.

A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard²⁾ geben in ihrem Berichte über die Theerfarben auf der Pariser Ausstellung von 1867 eine ausführliche Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Darstellung der Rohstoffe der Theerfarbenindustrie (Theer; Benzol und Toluol; Nitrobenzol; Anilin und Diphenylamin). Da voraussichtlich von dem ausgezeichneten Berichte in Bälde eine deutsche Bearbeitung erscheinen wird, so enthalten wir uns, des Näheren darauf einzugehen.

b) *Anilinroth*. Die Mittheilungen von M. Ziegler³⁾ über das Vorkommen von Anilinfarben im Thierreiche, über

1) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 656.

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 223—238 (der Bericht ist auch abgedruckt im Monit. scientif. 1868 p. 346—353 u. in englischer Bearbeitung in M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 99—112).

3) M. Ziegler, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1867 XXXVII p. 293; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 87; Polyt. Centr. 1868 p. 426.

welche im vorigen Jahresbericht¹⁾ bereits eine kurze Notiz erschien, sind nun vervollständigt erschienen. Sie sind in physiologischer Hinsicht von grossem Interesse, für die Technologie dagegen ohne Belang.

In ihrem Ausstellungsberichte geben A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard²⁾ eine Schilderung der Fabrikation des Rosanilins und seiner Salze (Bereitung der rohen Masse, Behandeln desselben auf nassem Wege, Krystallisirenlassen, essigsäures Rosanilin, Chrysanilin, Verarbeitung der Rückstände und Mutterlaugen, Regeneration der Arsensäure). Denselben Gegenstand behandelt ausführlichst Ch. Lauth³⁾.

A. Fröhde⁴⁾ liess sich (für das Königreich Sachsen) ein Patent auf ein Verfahren der Darstellung von Anilinroth unter Verwendung von Molybdänsäure patentiren. Die Darstellung des Geranosins⁵⁾ ist nun Th. Luthringer⁶⁾ in Lyon patentirt worden. Man erhält die neue ponceaurothe Farbe, die in Wasser und Alkohol sich löst, durch Einwirkenlassen von Wasserstoffsperoxyd auf schwefelsaures Rosanilin.

c) *Anilinviolett und Anilinblau*. A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard⁷⁾ geben in ihrem Ausstellungsberichte eine Schilderung der blau- und violettgefärbten Derivate des Rosanilins (*Blau*: Phenyliren des Rosanilins, Reinigen des Blau; *Bleu lumière*; lösliches Blau; *Violett*: Violett durch Phenyliren des Rosanilins; durch Methyiren und Aethyliren; durch Bromtereben). Ebenso auch Ch. Lauth⁸⁾.

Justus Wolff⁹⁾ lieferte auf experimentellem Wege den Beweis, dass das *Bleu de Paris*, von Persoz, de Luynes und Salvétat¹⁰⁾ durch die Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilin dargestellt,

1) Jahresbericht 1867 p. 584.

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 238—252 (siehe auch Monit. scientif. 1868 p. 353—359 und M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 112—123).

3) A. d. Wurtz, Dictionnaire de chimie 1869 2^e Fascicule p. 315.

4) A. Fröhde, Verhandl. u. Mittheil. des niederösterreich. Gewerbevereins 1868 Nr. 39 p. 551.

5) Jahresbericht 1867 p. 617.

6) Th. Luthringer, Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 343; Monit. scientif. 1868 p. 39 und 536; Polyt. Centr. 1868 p. 1132; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 75.

7) A. W. Hofmann, de Laire u. Ch. Girard, Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 252—265 (siehe auch Monit. scientif. 1868 p. 359—365 u. M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 123—133).

8) Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie. Paris 1869 2^e Fascic. p. 311; 3e Fascic. p. 321.

9) Justus Wolff, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 170.

10) Jahresbericht 1861 p. 531.

sich wesentlich von dem Anilinblau nach Girard und de Laire¹⁾ unterscheidet, obgleich E. Kopp²⁾ die Identität beider Blaubildungsprozesse angenommen habe.

J. Wolff³⁾ fand, dass das Endprodukt der Oxydation des *Bleu de Paris*⁴⁾ mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure ein schön gelbfärbendes Pigment sei, welches der Verf. zum Unterschiede von den vielen anderen gelben Anilinfarbstoffen mit dem Namen Xanthalin bezeichnet. Im getrockneten Zustande ist es ein braunes Pulver, welches sich in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe löst. Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Versetzen der Lösung mit Kochsalz und Salzsäure fällt ein prachtvoll grünes Pigment nieder, welches beim Trocknen einen schönen rothen metallischen Reflex annimmt.

Zur Umwandlung von Mauvanilin in Blau und Blauviolett erhitzten Girard und de Laire⁵⁾ 1 Th. eines organischen Mauvanilinsalzes mit 2 Th. Anilin oder Toluidin auf 185—195 ° C. Hört die dabei stattfindende Ammoniakentwicklung auf, so löst man das rohe Produkt in Salzsäure und fällt den Farbstoff durch Zusatz von kochendem Wasser, in welchem das überschüssige Anilin und Mauvanilin gelöst bleibt. Um den auf diese Weise erhaltenen blauvioletten Farbstoff in reines Blau überzuführen, löst man denselben in Anilin, setzt Alkohol hinzu, filtrirt und bringt zum Filtrat einen Ueberschuss einer starken Säure. Der entstandene Niederschlag ist das reine Blau, welches man sammelt und trocknet.

Naschold⁶⁾ (in Dresden) analysirte ein von Lachmann und Breuninger in Glauchau dargestelltes lösliches Anilinblau und fand darin ausser schwefelsaurem Natron das Natronsalz einer gepaarten Schwefelsäure, deren Analyse zu der empirischen Formel der Toluidinblauschwefelsäure $C_{82}H_{37}N_3, 3HO, SO_3 + 5HO$ führte. (Die von Nicholson⁷⁾ zuerst dargestellte Anilinblauschwefelsäure ist Triphenyl-Rosanilin-Bischwefelsäure (*acide bisulfo-triphenylrosanilique*) und hat die Formel $C_{40}H_{16} (C_{12}H_5)_3 N_3, S_4O_{12}, 2HO$. In Frankreich ist es hauptsächlich die Ammoniakverbindung, die unter dem Namen *Bleu soluble* in der Färberei Anwendung findet.)

1) Jahresbericht 1861 p. 532.

2) E. Kopp, Examen des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille. Saverne 1861 p. 79.

3) J. Wolff, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 174.

4) Diesen Jahresbericht p. 643.

5) Girard u. de Laire, Monit. scientif. 1868 p. 92; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 118.

6) Naschold, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 357; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 411.

7) Monit. scientif. 1868 p. 534 u. 741.

W. H. Perkin¹⁾, welcher, als er im Jahre 1856 bemüht war, künstliches Chinin durch Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Anilin mit oxydirenden Agentien darzustellen, das Anilinviolett entdeckte und dadurch der Gründer der Anilinfarbenindustrie wurde, hat in der Londoner *Chemical Society* Mittheilungen gemacht über die Wirkung des Chlorkalks auf Anilin. Als sich der Verf. nach länger als 12 Jahren mit der Umwandlung des Anilins in Anilinpurpur durch Behandlung eines Anilinsalzes mit doppelt-chromsaurem Kali beschäftigte, stellte er auch Versuche über die von Runge entdeckte, wohlbekannte Reaktion auf Anilin an, um zu ermitteln, ob die durch Chlorkalklösung erzeugte Färbung der Flüssigkeit von Anilinpurpur herrühre. Die von ihm erhaltenen Resultate verneinten dies jedoch entschieden. Zwei oder drei Jahre später begannen aber französische Fabrikanten sich mit der Darstellung von Anilinpurpur zu beschäftigen²⁾ und es gelang ihnen, denselben zu erhalten, indem sie als Oxydationsmittel des Anilins Chlorkalk verwendeten. Diese entgegengesetzten Resultate liessen sich damals nicht erklären; als der Verf. aber kürzlich seine Versuche wiederholte, fand er seine früheren Folgerungen vollkommen bestätigt. Runge, der Entdecker des Anilins, nannte die neue Base bekanntlich Kyanol wegen der blauen oder blauvioletten Färbung, welche die Substanz auf Zusatz von Chlorkalk annimmt. Man erhält hierbei nach des Verf.'s Versuchen eine indigblau gefärbte Flüssigkeit, welche, da sie etwas trübe ist, ziemlich dunkel erscheint, auf Zusatz von Alkohol aber vollkommen klar wird und dann im durchfallenden Lichte eine brillante, der des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks ähnliche Farbe zeigt, die jedoch von der des Anilinpurpurs durchaus verschieden ist. Auch erhält Seide, welche in diese Flüssigkeit getaucht wird, eine dunkel lavendelblaue Färbung. Bei des Verf. zur Isolirung des Runge'schen Farbstoffes angestellten Versuchen fand er, dass derselbe sich in kaltem Alkohol mit blauer Farbe löst und beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung als eine feste Substanz zurückbleibt, deren Oberfläche kupferartig schimmert. Dieser Farbstoff, für welchen Verf. die Benennung Runge's Blau (*Runge's blue*) vorschlägt, ist ein Salz einer organischen Base, welches in seinem Verhalten gegen Aetzkali von einem Mauveinsalz gänzlich abweicht, indem seine alkoholische Lösung auf Zusatz von Kali eine blass-röthlichbraune Farbe annimmt, wogegen ein Mauveinsalz unter denselben Umständen eine violett gefärbte Lösung giebt. Runge's Blau färbt Seide blau oder violettblau; die Faser nimmt dasselbe aber

1) W. H. Perkin, *Chemic. News* 1868 Nr. 469 p. 257; *Dingl. Journ.* CXCI p. 73; *Polyt. Notizbl.* 1869 p. 59.

2) Ad. Wurtz, *Dictionnaire de chimie.* Paris 1869 2^e Fascic. p. 307.

nicht so leicht an wie der Anilinpurpur. Wenn man Runge's Blau mit Wasser kocht, welches mit Essigsäure angesäuert ist, so wird es gänzlich zersetzt und verwandelt sich in Anilinpurpur. In Folge dieses Umstandes gelang es den französischen Fabrikanten, durch Oxydation des Anilins mit Chlorkalk Anilinpurpur zu erzeugen. Sie kochen ihr Produkt mit Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, in der Absicht den Anilinpurpur zu extrahiren, in der That führen sie aber durch diese Operation ihre Farbe nicht blos in Lösung über, sondern erzeugen dieselbe erst. Um nachzuweisen, dass diese Behandlung nicht ein bloßer Reinigungsprocess ist, hat der Verf. Seide mit Runge's Blau gefärbt und dann stellenweise mit Reservage bedruckt einige Augenblicke der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt; es zeigte sich nun, dass die mit Dampf behandelten Theile des Seidenzeuges ihre blaue oder blauviolette Farbe verloren und dafür den gewöhnlichen Farbenton des Anilinpurpurs angenommen hatten. Eine ähnliche Wirkung wird auch durch Hitze allein hervorgerufen. Eine alkoholische Lösung von Runge's Blau wird durch Kochen sehr rasch zu Anilinpurpur zersetzt, auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu dem gekochten Produkte setzen sich nach dem Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Mauveïn ab. Dieselbe Zersetzung tritt im Verlaufe von 1 oder 2 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur ein. In festem Zustand zersetzt sich Runge's Farbstoff nicht so rasch und auf Seide erfolgt seine Zersetzung zu Anilinpurpur nur sehr langsam. Wegen der Unbeständigkeit dieser Substanz konnte Verf. keine Formel für sie ermitteln. Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Resultaten ergibt sich, dass der von Runge dargestellte Farbstoff eine von Anilinpurpur gänzlich verschiedene Substanz ist, welche aber, wenn sie durch höhere Temperatur zersetzt wird, den Purpur zu liefern im Stande ist.

Zur Darstellung in Wasser löslicher Anilinfarben löst E. Zinssmann¹⁾ (in New-York) eine abgewogene Menge Leim (auf 1 Pfd. Farbe ca. 2—6 Pfd.) in gewöhnlicher Essigsäure von 7—8° B., so dass eine syrupdicke Masse entsteht, versetzt dieselbe mit der vorher in feines Pulver verwandelten Anilinfarbe und arbeitet das ganze auf einem Reibstein mit Läufer zu einer gleichartigen Masse zusammen. Der so erhaltene Brei wird in einen emaillirten Kessel gebracht und in einem Wasserbad unter beständigem Umrühren oder Durchkneten erhitzt; es ist zu empfehlen, den Kessel während dieser Zeit mit einem gut schliessenden Deckel bedeckt zu halten, um die zu starke Verdampfung der flüssigen Theile der Masse zu verhüten. Die

1) E. Zinssmann, *Scientif. American* 1868 p. 278; *Monit. scientif.* 1868 p. 565; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1193; *Polyt. Notizbl.* 1869 p. 39; *Chem. Centralbl.* 1869 p. 81; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 273.

angestrebte Reaktion, nämlich die vollkommene Auflösung der Anilinfarbe in dem Leim, erfolgt am besten, wenn der Brei oder Teig im Wasserbade eine so dicke und zähe Masse bildet, dass sie sich gerade noch umrühren und durchkneten lässt. Wird diese Masse vor der vollkommenen Lösung (oder Vertheilung) der Anilinfarbe so dick, dass das Umrühren nicht mehr ausführbar ist, so setzt man eine solche Menge von der zum Lösen des Leimes angewendeten Flüssigkeit hinzu, dass die Masse die gewünschte Consistenz annimmt. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe aus dem Kessel, löst sie in heissem Wasser und filtrirt die erhaltene Flüssigkeit; bleibt auf dem Filter keine Farbe zurück, so ist die Operation beendigt und das Produkt kann sofort verwendet oder getrocknet und für den spätern Verbrauch aufbewahrt werden. — Für Anilinpurpur, mit Ausnahme des bläulichen Purpurs (Parmablau) und des Anilinblau, sind ungefähr 2—3 Pfd. Leim oder Gelatine auf 1 Pfd. Farbe hinreichend; für *Bleu de Parme* und Anilinblau hingegen nimmt man besser 4—6 Pfd. Leim. Bei der Verarbeitung dieser letzteren Farben ist vorzugsweise die Anwendung von Leim und Essigsäure zu empfehlen; bei Anilinpurpur aber kann man anstatt des Leimes arabisches Gummi oder Dextrin und anstatt der Essigsäure Glycerin oder Pflanzenabkochungen, z. B. einen Absud der Seifenwurzel oder von ähnlich wirkenden Substanzen verwenden, da der Glanz und die Zartheit der Farben durch die Einwirkung der Essigsäure leiden. Bei Anwendung von Glycerin ist es nöthig, den Leim vorläufig in einer geringen Menge Wasser aufzuweichen und ihn dann erst durch Erwärmen mit dem Glycerin zu verbinden. Mittelst dieses Verfahrens ist man im Stande, aus Anilinfarben, welche an sich in Wasser nicht löslich sind, Farbenteige darzustellen, welche sich in Wasser vollständig zu Flüssigkeiten lösen, die mit Vortheil anstatt der theuren und wenig zuverlässigen alkoholischen Lösungen jener Farben angewendet werden können. Die Farbenteige lösen sich leicht, der Farbstoff kann sich aus der Lösung nicht niederschlagen, so lange dieselbe auch stehen mag, und sowol Wolle, Seide und Baumwolle, als auch verschiedene andere Substanzen lassen sich mit der Masse leicht und vollkommen färben und bedrucken. Allerdings hat man schon früher in Wasser lösliche Anilinfarbmassen durch Behandlung der Anilinfarben mit Schwefelsäure dargestellt; allein diese Produkte sind mehr zum Färben und Bedrucken von Leder und Seide, und wenig oder gar nicht zum Färben und Bedrucken von Wolle und Baumwolle anwendbar. Auch wurden schon früher von Gaultier de Claubry zum Auflösen von Anilinfarben Glycerin und Abkochungen von Pflanzentheilen empfohlen; die noch so allgemein übliche Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel für jene Farben beweist jedoch, dass auf diesem Wege die gewünschten Resultate nicht erhalten wurden; Zinssmann

hat auch bei seinen vielfältigen Versuchen niemals mit den gedachten Flüssigkeiten allein zu einem befriedigenden Ergebniss gelangen können.

d) *Anilingrün*. In ihrem Ausstellungsberichte geben A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard ¹⁾ eine Schilderung der Darstellungsarten des Anilingrüns, nämlich des Aldehydgrün und des Jodgrün, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin sich bildend. Denselben Gegenstand behandelt ausführlichst Ch. Lauth ²⁾.

Quésneville ³⁾ giebt (auf Grund welcher Analysen? d. Red.) den beiden Varietäten des Anilingrüns folgende Formeln und zwar

dem Aldehydgrün $C_{40}H_{13} (C_4H_5)_6 N_3, 2 HO$

„ Jodgrün $C_{40}H_{13} (C_2H_3)_6 N_3, 2 HO.$

J. Wolff ⁴⁾ erhielt ein schönes Grün — wir nennen es vorläufig Wolff's Grün — indem er das *Bleu de Paris*, von Persoz, de Luynes und Salvétat durch Einwirkenlassen von Zinnchlorid auf Anilin dargestellt, und zwar 1 Th. davon in 50 Th. Wasser gelöst mit 2—3 Th. Bleisuperoxyd und 6 Th. Schwefelsäure kochte und filtrirte. Mit der grünen Lösung lässt sich Seide und Wolle prachtvoll russischgrün färben. Beim Behandeln von Xanthalin mit Zinnchlorür bildet sich ebenfalls ein grünes Pigment, welches sich sowol zum Färben, wie auch zum Drucken auf Seide und auf Wolle eignet. Das Xanthalingrün besitzt beim künstlichen Lichte ein prachtvoll grünes Feuer, das kein anderer grüner Farbstoff zeigt.

Fredière ⁵⁾ (in Saint-Rampert) liess sich (in Frankreich) die Darstellung eines Anilingrün patentiren, das er Saint-Rampert-Grün nennt. Das Darstellungsverfahren besteht darin, dass man in einer eisernen Retorte, die in einem Oelbad oder dergl. erwärmt werden kann,

2—4 Thle. Jodäthyl oder Jodmethyl,

1—2 „ Aetzkali oder Aetznatron in Stücken,

3—4 „ Violet de Paris (Violet von Poirier & Chappat)

bei 110—120° C. ca. 4 Stunden lang auf einander einwirken lässt und den erhaltenen Farbstoff auf bekannte Weise reinigt. Das Saint-

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 265—269 (siehe auch Monit. scientif. 1868 p. 365 und M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 133).

2) Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie. Paris 1869, 3^e Fascicule p. 324.

3) Monit. scientif. 1868 p. 536.

4) J. Wolff, Journ. f. prakt. Chemie CII p. 174.

5) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 228.

Rampertgrün bildet einen Teig, der in kaltem Wasser löslich ist und zum Färben und Drucken von Seide, Wolle etc. verwendet werden kann; die Farbe ist am künstlichen Licht fast noch brillanter als am Tageslicht. Hierzu bemerkt die Musterzeitung ¹⁾, dass man nach dem angegebenen Recept schwerlich das Grün erhalten werde, wenn man nicht Alkohol oder Holzgeist hinzufügt. Das Recept habe überhaupt nur Bedeutung für Frankreich und England, wo die Herstellung von Violett durch Patent geschützt ist und man daher möglichst alles Violett in Grün umzuwandeln sucht. Für Deutschland empfehle es sich weit mehr, Violett darzustellen und durch nachherige Behandlung mit essigsauerm Natron Violett und Grün zu trennen. Was die von Frediére angegebene ausgedehnte Verwendbarkeit des Grüns zum Färben und Drucken auf Seide, Wolle etc. anbelangt, so muss bemerkt werden, dass dasselbe nur auf Baumwolle und Seide, und auch hier nur nach vorheriger Beizung, aufgefärbt werden kann. Dass es für Wolle brauchbar sei, ist entschieden eine Unwahrheit, denn nach von dem Verf. der betr. Notiz angestellten Versuchen ist man nicht im Stande, das Jodgrün auf Wolle zu fixiren, welche Beize man auch anwenden mag, und gelingt das Fixiren durch Anwendung von Fällungsmitteln, so ist die Farbe matt und unschön. Für Wolle kann man nur das Aldehydgrün verwenden.

G. Schäffer ²⁾ (in Mühlhausen) löst, um mit dem Jodgrün Baumwolle zu bedrucken, dasselbe in Essigsäure und setzt der Auflösung essigsäure Thonerde hinzu, worauf er mit benzoësaurem Ammoniak das Grün als Lack ausfällt. Der so erhaltene Niederschlag verlor jedoch seine schöne Farbe, als er gewaschen und mit Albumin verdickt auf der Faser gedämpft wurde. Um dies zu vermeiden, setzt Schäffer der aus dem Benzoësäurelack und Albumin bestehenden Druckmasse Salmiak hinzu und so viel Weinsteinsäure, als man nur hinzubringen kann, ohne dass das Eiweiss gerinnt. Dann tritt beim Dämpfen keinerlei nachtheilige Veränderung ein und die Farbe hat nach dem Fixiren ihre volle Schönheit. Leider ist die Farbe nicht licht- und luftbeständig, wie das bei allen Anilinfarben der Fall ist.

Die in neuester Zeit unter dem Namen **Metternichgrün** in Paris aufgetauchte grüne Theerfarbe ist nach Alfraise ³⁾ nichts anderes als Jodgrün.

e) *Anilinelb.* Ein Saffransurrogat zum Färben von Speisen

1) Musterzeitung 1868 p. 151.

2) G. Schäffer, *Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse* 1868 Janvier p. 50; *Bullet. de la société chim.* 1868 IX p. 344; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 188.

3) Alfraise, *Monit. scientif.* 1867 p. 98.

(Nudeln, Butter etc.), welches von Mittenzwei & Comp.¹⁾ (in Pölbitz bei Zwickau) in den Handel gebracht wird, ist nach einer Untersuchung von Naschold (in Dresden) das Kalisalz einer Nitroverbindung oder doch einer dieser sehr nahe (? d. Red.) stehenden Substanz von saurem Charakter und erfordert bei seiner Verwendung einige Vorsicht, da es, ähnlich den pikrinsauren Alkalien, bei gelindem, selbst vorsichtigem Erhitzen für sich allein verpufft. Die darin enthaltene, in Wasser kaum, in Aether ziemlich lösliche Säure zeigt ein von dem Anilingelb und Anilinorange des Handels, sowie von den bekannten Nitrosäuren verschiedenes Verhalten, scheint aber dem Zinalin, dem von Mène und M. Vogel²⁾ aus Anilinsalzen und salpetriger Säure erhaltenen rothgelben Farbstoff sehr nahe zu stehen. Nach Chevalier hat dieses Produkt, welches in französischen Nudelfabriken etc. bereits angewendet wird, in der Fabrik von Verru in Montrosier eine Explosion veranlasst, bei welcher ein Arbeiter tödtlich verletzt wurde. — (Ueber das von J. Wolff dargestellte Xanthalin siehe Seite 644.)

f) *Anilinschwarz* und *Anilingrau*. Wie Ch. Lauth³⁾ anführt, wäre J. von Fritzsche als derjenige anzusehen, der zuerst Anilinschwarz dargestellt habe. In seiner 1843⁴⁾ veröffentlichten Arbeit über einige neue Körper aus der Indigreihe sagt er: „Bringt man zu einer Auflösung eines Anilinsalzes eine mit Salzsäure versetzte Lösung von chloresaurem Kali, so entsteht nach einiger Zeit ein schön indigblauer flockiger Niederschlag etc.“ Derselbe Körper bildet sich nach A. W. Hofmann⁵⁾ bei der Einwirkung von chloriger Säure auf salzsaures Anilin.

Das Mauvein⁶⁾ und seine Derivate (Anilingrau, Anilinbraun und Anilinschwarz) sind von A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard⁷⁾ in ihrem Ausstellungsberichte eingehend geschildert worden.

1) Deutsche Industriezeit 1868 p. 328; Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 p. 378; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 178; Polyt. Centralblatt 1868 p. 1339.

2) Jahresbericht 1861 p. 535; 1865 p. 608.

3) Ad. Wurtz, Dictionnaire de chimie. Paris 1869 3^e Fascicule p. 325.

4) Journ. f. prakt. Chemie XXVIII p. 202.

5) Ann. der Chemie u. Pharmacie XLIII p. 66.

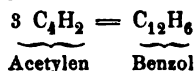
6) Jahresbericht 1867 p. 588.

7) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 269—278 (vergl. ferner Monit. scientif 1868 p. 399—402 und M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 137—143).

Einen schwarzen Anilinstoff stellt J. Th. Coupier¹⁾ (französisches Patent vom 17. September 1867) auf folgende Weise dar. Ein Gemisch von 175 Theilen Nitrobenzol, 175 Theilen Anilin, 200 Theilen käuflicher Salzsäure, 16 Theilen Eisenfeil- oder Drehspänen und 2 Theilen fein zertheiltem Kupfer wird in einem emaillirten eisernen Destillationsgefäß 6 bis 8 Stunden lang auf 100 bis 200° C. erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn eine Probe nach dem Erkalten sich in zähe Fäden ausziehen lässt. Der neue Farbstoff ist in Säuren, Alkohol und Holzgeist löslich; beim Gebrauch zum Färben wird er in Schwefelsäure gelöst und so in das Bad gebracht. Will man ein reines Schwarz haben, so nimmt man das gefärbte Zeug oder Garn durch ein Bad, das ein Alkali oder unterschwefligsaures Natron enthält; unterlässt man dies, so erhält man ein Schwarz von bläulicher oder violetter Nuance. (P. Bolley²⁾ bemerkt zu der Coupier'schen Vorschrift, dass wiederholte Versuche, im Laboratorium des schweiz. Polytechnikums vorgenommen, stets nur ein Schwarzviolet: ein Schwarz mit unangenehmem violetterm Stich ergaben. Der Verlauf der Reaktion zeigt, dass ein Roth, dann ein Violett dem Schwarz voraus erzeugt werden. In ähnlicher Weise spricht sich auch Alfr aise³⁾ aus.)

Bloch⁴⁾ stellt Anilingrau dar durch Erhitzen von 1 Kilogr. Anilin mit 5 Kilogr. Arsensäure, bis das Gemisch sich zu verdicken beginnt. Die schwärzlich aussehende Masse wird mit verdünnter Salzsäure (1:20) ausgekocht, dann mit siedendem Wasser, dem etwas Soda zugesetzt wurde, ausgewaschen und endlich getrocknet. Die Lösung des Produktes geschieht in Alkohol, welcher mit 10 Proc. Schwefelsäure gemischt wurde. Das Filtrat giebt alle Nuancen von Grau in der prächtigsten Weise.

g) *Naphtalin* und *Naphtalin*farben. Berthelot⁵⁾, welcher sich seit Jahren mit dem Studium der Kohlenwasserstoffe abgiebt, hat auch die Constitution des Naphtalins zu erforschen gestrebt. Nicht nur hat er auf synthetischem Wege Benzol erzeugt, dadurch, dass er 3 Aequivalente Acetylen gewissermaassen an einander löthete:



1) J. Th. Coupier, Monit. scientif. 1867 p. 1095; Bullet de la soc. chim. 1868 IX p. 79; Chem. Centralbl. 1869 p. 91.

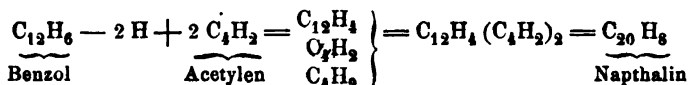
2) Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 83.

3) Monit. scientif. 1868 p. 278.

4) Bloch, Monit. scientif. 1869 p. 71.

5) Monit. scientif. 1868 p. 324 (Berthelot hält in Folge obiger Reaktion das Benzol für Triacetylen; vergl. Bullet. de la soc. chim. 1866 VI p. 268; 1867 VII p. 304 u. Annal. de chim. et de phys. (4) IX p. 446).

sondern er hat auch Naphtalin synthetisch dargestellt dadurch, dass er in dem Benzol 2 Aequiv. Wasserstoff durch 2 Aequiv. Acetylen ersetzte:



Das Naphtalin ist somit ein Derivat des Benzols¹⁾. Es ist bekannt, dass man aus Naphtalin umgekehrt auch Benzol darstellen kann. Unseres Wissens ist Marignac der erste, der durch Destillation von Phtalsäure mit überschüssigem Kalk Benzol darstellte und dadurch Berthelot u. A.²⁾ Veranlassung gab, an die Möglichkeit der Benzoë Säurebildung auf diesem Wege zu erinnern, welche seitdem längst in die Praxis übergegangen ist³⁾.

A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard⁴⁾ geben in ihrem Ausstellungsberichte eine Schilderung des Naphtalins und der Naphtalinderivate (Martiusgelb, Benzoë Säure).

Clavel⁵⁾ (aus Basel) liess sich (in Frankreich) ein Patent auf die Bereitung von Naphtalinroth ertheilen, welches von Schiendel aus Wien entdeckt wurde. Diese Farbe, auch Naphtalinscharlach (*écarlate de naphtaline*) genannt, wird auf folgende Weise erhalten: Nitronaphtalin wird in bekannter Weise in Naphtylamin übergeführt und dann mit Zinkstaub und Alkali behandelt, wodurch sich eine ölartige Base bildet. 1 Th. dieser Base wird mit 0,5 Th. salpetersaurem Quecksilberoxydul $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis auf 120° erhitzt, dann wird 1 Th. Naphtylamin zugesetzt und erwärmt, bis der rothe Farbstoff sich entwickelt hat. Aus der wässrigen Lösung kann man den Farbstoff mit Kochsalz fällen. Man schreibt diesem Farbstoff in Frankreich eine grosse Wichtigkeit zu.

E. Pelouze⁶⁾ hat gefunden, dass das Naphtalin die Pflanzen vor den Insecten schützt und deshalb der Agricultur grosse Dienste leisten könnte.

1) Vergl. die Arbeiten von H. Schwarz, Jahresbericht 1858 p. 618.

2) Jahresbericht 1864 p. 706.

3) Jahresbericht 1864 p. 705; 1867 p. 311.

4) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 285 (siehe auch Monit. scientif. 1868 p. 406; M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 150).

5) Clavel, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse 1868 p. 323; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 173; Monit. scientif. 1868 p. 508, 609, 611, 750; 1869 p. 71; Dingl. Journ. CXC p. 428; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1405.

6) E. Pelouze, Bullet. de la soc. d'encouragement 1867 Nov. p. 737; Bullet de la soc. chim. 1868 IX p. 250.

Ueber die Art und Weise der Bildung des Martiusgelb¹⁾ ergehen sich in Betrachtungen Quesneville²⁾ und Alfraise³⁾, ohne etwas Neues zu bringen.

b) *Carbolsäure und Farbstoffe daraus.* Wie früher Crace-Calvert⁴⁾, so giebt nun Adolph Ott⁵⁾ (in New-York) schätzbare Notizen über die Darstellung der Carbol- oder Phenylsäure. Bekanntlich ist das Steinkohlentheeröl das an Phenylsäure reichste und wohl ausschliesslich zu deren Darstellung im Grossen verwendbare Material; wie schwierig sich jedoch aus demselben ein reines Produkt gewinnen lässt, lehrt schon der Umstand, dass im Handel wenige Produkte zu finden sind, welche sich in so verschiedenen Zuständen der Reinheit darbieten, wie gerade die Phenylsäure. Ganz besonders ist es das Naphtalin im Vereine mit anderen noch wenig erforschten starren Kohlenwasserstoffen, dessen Beseitigung dem Fabrikanten entschieden die meiste Mühe verursacht. Wie sehr dieser Umstand von dem Entdecker der Phenylsäure, F. Runge, gewürdigt wurde, geht schon aus dem Verfahren zu deren Bereitung hervor, welches dieser tüchtige Forscher hinterlassen hat. Derselbe schreibt nämlich vor, die aus ihrer Kalkverbindung abgeschiedene unreine Säure (Runge behandelt das rohe Oel direct mit Kalkmilch) zu destilliren, dann das Destillat in Wasser zu lösen und die so erhaltene Lösung mit basisch-essigsäurem Bleioxyd zu vermischen. Der entstandene Niederschlag soll getrocknet und destillirt werden. Was übergeht, soll das reine, von ihm Carbolsäure genannte Produkt sein. Wie leicht ersichtlich, verfolgte Runge durch die Aufnahme der rohen Säure in Wasser keinen anderen Zweck, als die Ausscheidung des Naphtalins, und er verfuhr dabei ganz rationell; bedenkt man jedoch, dass die Phenylsäure nur etwa in ihrem 30fachen Volumen Wasser löslich ist, so wird klar, dass seiner Methode schon deshalb eine praktische Bedeutung nicht zukommt. Eine in dieser Hinsicht viel bessere Bereitungsart hat Laurent gelehrt; sie ist es, welche in ihren Grundzügen noch heute befolgt wird. Gelang es aber nach dieser Vorschrift, ein ziemlich, wenn auch nicht völlig naphtalinfreies Präparat zu erzielen, so mag dies dem Umstande zuzuschreiben sein, dass Laurent ein bei Weitem naphtalinärmeres Oel besass, als es jetzt in die Hände der Fabrikanten kommt; es ist nämlich bekannt, dass vor 30 Jahren die Vergasung der Steinkohle bei einer

1) Jahresbericht 1867 p. 599.

2) Monit. scientif. 1868 p. 538.

3) Monit. scientif. 1868 p. 560.

4) Jahresbericht 1867 p. 604.

5) Adolph Ott, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 246; Chem. Centralblatt 1868 p. 172.

viel mässigeren Hitze ausgeführt wurde, als dies heutzutage der Fall ist. Die Folge davon war, dass ein an Naphtalin weniger reicher Theer entstand, doch kann trotzdem die von Laurent erhaltene Phenylsäure der Anforderung völliger Reinheit nicht Genüge leisten. Der beste Prüfstein für die Reinheit krystallinischer, organischer Substanzen ist nämlich ihr Schmelz- und Siedepunkt. Je höher ersterer und je niedriger letzterer, desto reiner ist die Verbindung. Nach Gerhardt liegt der Schmelzpunkt des Laurent'schen Phenols zwischen 34 und 35° ; nun kann aber der genannte Körper im Handel von einem Schmelzpunkte von 42° und selbst von noch etwas höherem bezogen werden. Andererseits wird der Siedepunkt des geschmolzenen Phenols von Lowe, welcher zu Paris eine 200 Pfund schwere Masse Phenylsäure ausgestellt hatte, zu 182° angegeben und zu 184° von Scrugham, während Laurent ihn als zwischen 187 und 188° liegend angiebt. Wir finden einen Beitrag zur Darstellung fraglicher Verbindung daher nicht blos aus dem angegebenen Grunde gerechtfertigt, sondern auch hauptsächlich deshalb, weil ja deren industrielle Verwendung (zur Bereitung der Rosolsäure¹⁾, des Phenylbrauns und anderer Farbstoffe) aus der jüngsten Zeit datirt.

Das Steinkohlentheeröl²⁾ ist, wie bekannt, ein Gemenge von neutralen Oelen (sogen. Brandölen), mehreren Basen und Säuren, mit festen Kohlenwasserstoffen in Lösung. Approximativ bestimmt, finden sich letztere darin zu $\frac{3}{8}$, die Brandöle zu $\frac{1}{2}$ und die sauerstoffhaltigen an Alkalien bindbaren Produkte zu $\frac{1}{8}$. Die Menge der basischen Substanzen ist äusserst gering. Verf. fand die directe Behandlung dieses Oeles mit Alkalien oder alkalischen Erden, wie Runge sie vorschlägt, aus folgenden Gründen nicht rationell: 1) weil zu grosse Gefässe nothwendig sind, 2) weil die bedeutenden Mengen von Naphtalin störend auf die Scheidung einwirken, und 3) weil dieses auch der dunklen Farbe des Oeles wegen der Fall ist. Man könnte zwar zur Beseitigung des unter 2) angeführten Hindernisses zur Ausfrierung des Naphtalins, resp. der festen Kohlenwasserstoffe schreiten, allein es ist dasselbe, wo andere Mittel zur Verfügung stehen, denn doch zu kostspielig. Abgesehen hiervon, liesse sich dadurch immer nur ein gewisser Theil entfernen, indem die Oele, nachdem sie auf diese Weise behandelt worden sind, sich selbst überlassen nach kurzer Zeit noch beträchtliche Mengen davon abscheiden. Schon Laurent

1) Nach Schützenberger (*Traité des matières colorantes*) hat sich bis jetzt nur die rosolsaure Magnesia zur Herstellung beständiger Farben als anwendbar erwiesen.

2) Das vom Verf. benutzte rührte von den Vergasungsprodukten von Cannelkohle her.

sprach es aus, dass durch die Einwirkung des Sauerstoffes die brenzlichen Oele zersetzt und hierdurch die festen Kohlenwasserstoffe frei werden. Alles dieses sind Umstände, welche nöthigen zur Destillation zu greifen. Man trennt hierbei in zwei Fractionen. Als erste, A, wird diejenige aufgefangen, welche bis zum eintretenden Erscheinen von Naphtalindämpfen (212^0) übergeht; das später Ueberdestillirende fängt man als zweite Portion B auf. Die Fraktion A, welche sämtliche Phenylsäure enthält, wird durch eine neue Destillation in zwei Theile A' und B' gespalten, wobei man B' auffängt, wenn die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist. Obschon das Naphtalin sich erst bei oben angegebenen Thermometerstande bemerkbar macht, so enthält A nichtsdestoweniger noch bedeutende Quantitäten davon, und dass durch die Trennung in Flüssigkeiten von nicht übereinstimmendem Gehalte die Lösungsfähigkeit sich anders gestaltet, zeigt sich namentlich dann deutlich, wenn (nach dem Vorgange von Laurent) die Portion A in A' und B' gespalten wird. Aus A', welches den Hauptantheil an Phenylsäure enthält, scheidet sich kein Naphtalin aus, während B zum Theil zu einer butterartigen Masse erstarrt. Die Destillation selbst wird vom Verf. in einem liegenden Cylinder von Dampfkesselblech ausgeführt, welcher bei einem Inhalte von 10 Hektolitern ein Abzugsrohr von 7,5 Centimeter im Lichten besitzt. Das Condensationswasser wird während der Destillation stets auf ungefähr 70^0 erhalten. Um jedoch eine allfällige Verstopfung der Condensationsröhre durch Naphtalin zu verhüten, ist die Einrichtung getroffen, dass Dampf in die Abzugsröhre geblasen werden kann. Man erhält durch die Destillation des rohen Oeles von Fraction A 16,56 Proc. (exclusive 1,66 Proc. Wasser), und von Fraction B 67,17 Proc., nebst 12,50 Proc. Theer. Zur Gewinnung eines möglichst naphtalinfreien, phenylsäurehaltigen Oeles ist es unerlässlich, A, wie oben bemerkt, nochmals in zwei Fractionen zu spalten, und kann von diesen beiden nur die erste Hälfte A' und die von dem ausgeschiedenen Naphtalin der zweiten Hälfte B' filtrirte Flüssigkeit der Behandlung mit Alkalien unterworfen werden. Es geschieht dieselbe in passenden Gefäßen in bekannter Weise. Nöthig sind 500 Grm. festen Aetznatrons für 10 Liter des phenylsäurereichen Antheiles (Fraction A' + Fraction $\frac{1}{2}$ B'); Verf. erhielt durch die Behandlung desselben 42,5 Proc. Theeröl und 57,5 Proc. phenylsaures Natron, resp. 5,42 Proc. Theeröl und 7,18 Proc. Phenylverbindung vom rohen Oele. Unterwirft man diese Verbindung sofort der Behandlung mit Salzsäure, wie der mit dieser Arbeit weniger Vertraute gewöhnlich verfährt, so wird man sich vergebens bemühen, ein krystallisirbares Produkt zu erhalten. Verf. will sich daher über die die Krystallisation verhindernden Verunreinigungen der durch die resp. Basis aufgenommenen Säure jetzt näher aussprechen. Wenn auch

keine Anzeichen dafür vorhanden sind, so enthält Fraction A' doch noch beträchtliche Mengen von Naphtalin. Sie sind weder durch Temperaturerniedrigung, noch durch fractionirte Destillation auszuscheiden. Unterwirft man A' aber der Behandlung mit Natron, hebt das sich an der Oberfläche ansammelnde Theeröl ab und unterwirft letzteres der Destillation, so wird man in der Vorlage bald nicht geringe Quantitäten von Naphtalin wahrnehmen; auch das phenylsaure Natron enthält solches. Leitet man jedoch durch die Fraction A' direct einen Strom Chlorgas, oder giesst man concentrirte Schwefelsäure dazu, so scheidet sich unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit bald Naphtalin ab. Da ganz die nämliche Erscheinung eintritt, wenn man jene unter öfterem Umrühren längere Zeit der Luft aussetzt, so liegt die Erklärung nahe: in dem schweren Steinkohlenöle findet sich ein gewisser Antheil Naphtalin (oder fester Kohlenwasserstoffe, wenn man will) in *gebundenem* Zustande und wird derselbe nur durch Oxydation und unter Färbung der brenzlichen Oele frei. Schon Laurent sprach dies aus; es ist zu erwägen, wie diese Erklärung auf das Nachdunkeln der Phenylsäure zutrifft. Ein reines Präparat, wie z. B. das von Merck, färbt sich nämlich auch am Lichte nicht roth. Dagegen verliert ein unreines, wenn auch anfangs noch so farbloses Präparat, selbst in der Dunkelheit rasch seine Farbe, und dann zeigen einige Tropfen, in viel Wasser zertheilt, Naphtalin an. In der farblosen Phenylsäure entdeckt man diese Substanz nicht, auch gelingt es *nicht immer*, in einigen Tropfen des Nachgedunkelten Naphtalin aufzufinden, wohl aber dann, wenn man dreissig oder vierzig Tropfen anwendet; es wäre daher die Ansicht, dass reine Phenylsäure sich färbe, sowie die, dass sie das Nachdunkeln der Brennöle bewirke, durch die richtigere zu ersetzen, dass diese Erscheinung einem Gehalte oxydirbarer brenzlicher Oele zuzuschreiben sei. Der Rest Naphtalin wurde nicht aus der genannten phenylsäurereichen Fraction, sondern aus der Natronverbindung abgeschieden. Wie leicht begreiflich, darf dies nur durch die Luft geschehen, welche man mittelst eines Blasapparates durch die zuvor mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnte Flüssigkeit während der Dauer von mehreren Tagen hindurchstreichen lässt.

Der Krystallisation entgegenwirkend sind ausserdem die dem Phenylhydrat homologen Kresyl- und Xylalkohole (die Existenz dieser Verbindung wird von Warren bezweifelt), welche sich stets in variirender Menge in dem phenylsauren Natron finden. Da deren Löslichkeit geringer ist, wie die der Phenylsäure, so sind sie nach H. Müller¹⁾ leicht zu entfernen, indem man zu der filtrirten Flüssigkeit $\frac{1}{6}$ oder $\frac{1}{8}$ der zur Ausfällung für die ganze Menge nöthigen Säure hinzu-

1) Jahresbericht 1865 p. 626.

giebt. Was nachher ausfällt, ist fast reine Phenylsäure. Sie wird, da zuweilen eine theerartige Masse zurückbleibt, passend in einem liegenden eisernen Cylinder destillirt, dessen Abzugsrohr, um die leicht vorkommende Zersetzung der Dämpfe zu verhüten, weit sein und von der Basis ausgehen muss. Das erhaltene Destillat wird durch Chlorcalcium vollends entwässert und dann in Glasretorten einer fractionirten Destillation unterworfen. Je sorgfältiger man gearbeitet hat und zwischen je engeren Grenzen man nun die Destillate auffängt, ein bei desto höherer Temperatur erstarrendes Produkt erhält man. Nach einiger Praxis gelingt es bald, ein Präparat zu erhalten, wie es jetzt nur von den renommirtesten Häusern in den Handel gebracht wird. Betreffend die Entwässerung mit Chlorcalcium, sei hier noch auf einen Irrthum aufmerksam gemacht, welcher sich fast überall eingeschlichen hat. Es wird nämlich gesagt, man solle die Säure über das gepulverte Chlorcalcium destilliren. Wie leicht ersichtlich, ist jedoch auf eine solche Weise eine Entwässerung nicht zu bewirken, indem das Chlorcalcium lange vor der Temperatur, bei der die Phenylsäure übergeht, das anfänglich aufgenommene Wasser wieder abgiebt. Nur durch Chlorcalcium ist die Entwässerung ausführbar. Wie der Verf. am Schlusse seiner Arbeit besonders hervorhebt, ist die nicht krystallisirte Carbolsäure zur Darstellung von Farbstoffen nicht geeignet, namentlich nicht zur Gewinnung von Corallin.

A. Adriani¹⁾ stellte Versuche an über die Verwendbarkeit der Rosolsäure, die gegenwärtig den Namen Aurin führt. Die von Runge entdeckte Rosolsäure, die durch Oxydation von Carbolsäure erhalten wird (unseres Wissens stellt Calvert in Manchester das Aurin nach dem Persoz'schen Verfahren durch Einwirkung von Oxalsäure auf Sulfophenylsäure dar²⁾ d. Red.), ist eine dunkle, amorphe feste Substanz mit grünlichem Lüster, die ein rothes oder, bei sehr feiner Vertheilung, ein orangerotes Pulver giebt; sie bückt bei 150° C. zusammen und schmilzt bei 100° C. zu einer fast schwarzen Masse, ist nicht flüssig, entzündet sich beim Erhitzen nicht leicht, brennt aber bei genügender Erhitzung heftig mit röthlicher russiger Flamme; in Alkohol, Methylalkohol (Holzgeist), Aether, Carbolsäure und Kreosot, in starker Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure ist sie löslich, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sowie in ätherischen und fetten Oelen. Durch schweflige Säure wird sie nicht

1) A. Adriani, Chemic. News 1868 No. 446 p. 17; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 303; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 350; Journ. f. prakt. Chemie CV p. 313; Polyt. Notizbl. 1868 p. 249; Chem. Centralbl. 1868 p. 1086.

2) Jahresbericht 1867 p. 608.

Wagner, Jahresber. XIV.

entfärbt; sie ist eine sehr schwache Säure, schwächer noch als Kohlensäure, und bildet mit Alkalien und alkalischen Erden dunkelrothe Verbindungen, die in Wasser und Alkohol löslich sind und durch Luft und Licht leicht zersetzt werden. Lösliche rosolsaure Salze bilden mit den Salzen schwerer Metalle keine Niederschläge. Inwieweit das käufliche Aurin von chemisch reiner Rosolsäure verschieden ist, hat Adriani nicht untersucht; in seinen wesentlichen Eigenschaften entsprach aber das zu den Versuchen verwendete Material den vorstehenden Angaben.

Um das Verhalten des Aurin gegen essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) zu ermitteln, wurde Aurin in Holzgeist gelöst, zur Lösung eine Auflösung von Bleizucker in Wasser und dann so viel Ammoniak zugesetzt, dass ein stark basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wurde; mit diesem fiel das Aurin in so inniger Mischung, dass der Niederschlag eine schöne carmoisinrothe Farbe besass. Beim Auswaschen desselben auf einem Filter mit destillirtem Wasser wurde aber der Farbstoff allmählig ganz ausgewaschen, so dass man es also nur mit einem innigen mechanischen Gemenge zu thun hatte. Ebenso erhielt man durch Zusatz einer Lösung von eisenfreiem Alaun in Wasser zu einer Auflösung von Aurin in kohlensaurem Kali nur ein sehr inniges Gemenge von feinertheiltem Aurin und Thonerde. Wurde diese Substanz, die namentlich in feuchtem Zustande eine ausserordentlich schöne scharlachrothe Farbe zeigte, nach kurzem Auswaschen bei 100° C. getrocknet und im Achatmörser zu ganz feinem Pulver zerrieben, so erhielt man ein Pulver, das nach dem Trocknen eine brillante dunkelorange Farbe besass. Aehnlich wurde mit einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in Essigsäure und einer Lösung von Aurin in Ammoniak ein Niederschlag erhalten, der gepulvert nach dem Trocknen eine schöne, von der des vorigen ganz verschiedene rothe Nüance zeigte. Der Niederschlag einer Lösung von Aurin in kohlensaurem Ammoniak mit Chlorbarium zeigte eine brillante fleischrothe Farbe. Wurde in einem glisirten irdenen Mörser Aurin mit starkem Barytwasser versetzt, filtrirt und das Filtrat mit ganz schwacher Schwefelsäure bis zur Neutralisation des Baryts versetzt, so erhielt man einen Niederschlag, der nach kurzem Auswaschen und Trocknen an Schönheit dem echten Carmin gleichstand. Eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung von Aurin in verdünnter Kalilauge in sehr geringem Ueberschuss versetzt, gab einen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° C. eine schöne Rosafarbe besass; wurde hierbei eine Lösung von Aurin in kohlensaurem Alkali anstatt in Aetzkali angewendet, so erhielt man einen Niederschlag von eigenthümlicher, etwas dunkler Nelkenfarbe. Eine prächtige hellscharlachrothe Farbe wird erhalten, wenn man gepulvertes Aurin mit Kalkwasser zusammenreibt,

filtrirt und durch das Filtrat langsam Kohlensäure leitet; beim Trocknen, selbst unter 100° C., leidet aber die Farbe. Sämmtliche Niederschläge behalten aber grossentheils ihre Schönheit, die sie unmittelbar nach der Fällung besitzen, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet werden.

Leider lässt sich keiner der obigen Niederschläge zu Oelfarben verwenden; mit starken Lösungen von Gummi, Gelatine oder Albumin würden sie sich aber unzweifelhaft zum Färben von Tapeten, bunten Papieren, Spielwaaren u. s. w. eignen. Die Lösungen von Aurin in fixen Alkalien und deren kohlensauren Salzen erscheinen geeignet zur Darstellung einer schönen rothen Tinte. Am besten scheint sich kohlensaures Natron für diesen Zweck zu eignen. Diese rothe Tinte lässt sich sehr gut mit Stahlfedern anwenden, die sie nicht nur nicht angreift, sondern in Folge ihrer Alkalicität sogar vor Zerstörung schützt; zweitens lässt sich mit ihr ohne Nachtheil auf Papier schreiben, das mit Ultramarin gefärbt ist, während die gewöhnlichen rothen Tinten, die meist sauer sind, das Ultramarin zersetzen und so das Papier beschädigen. Diese rothe Tinte lässt sich auch ohne Nachtheil beim Zeichnen mit stählernen Reissfedern verwenden. Versuche, die Tinte z. B. durch Säuren zu zerstören, werden dadurch sofort bemerkbar, dass die Schriftzüge gelb werden und die ursprüngliche Farbe sich nicht wieder herstellen lässt.

Aurin ist in einer wässrigen Lösung von Borax etwas löslich und giebt mit demselben eine prächtige scharlachrothe Farbe; schreibt man mit dieser Lösung, so erhält man blassrosaroth oder, wenn die Lösung concentrirter ist, orangefarbene Schriftzüge. Diese verschiedenen Tintenarten werden dadurch hergestellt, dass das Aurin bei gewöhnlicher Temperatur in einem irdenen oder gläsernen Mörser gepulvert und ihm dann die alkalische Lösung zugesetzt wird, mit der es eine Zeit lang zusammengerieben wird; dann wird das Ganze durch gewöhnliches gutes Filtrirpapier filtrirt. Schriftzüge mit dieser Tinte zeigten nach 8 Wochen nicht die geringste Veränderung; der Preis dieser Tinten, die zu Zeichnungen vielfach Verwendung finden könnten, stellt sich bei der grossen Färbekraft des Farbstoffes nicht hoch.

Nach der Ansicht von Quesneville¹⁾ hätte das Corallin die Formel $C_{20}H_8O_4$ und böte wesentliche Unterschiede von der Rosolsäure dar. In einer Lösung von Corallin in Ammoniak nimmt er die Existenz von Corallinamid $C_{20}H_9NO_2$ an. Der Corallin-Lack sei eine Verbindung von $C_{20}H_8O_4$ mit 2 CaO, CO_2 und werde dargestellt durch Auflösen von 100 Th. Corallin und 180 Th. krystal-

1) Monit. scientif. 1868 p. 538 u. 744.

lisirtem kohlenisaurem Natron in siedendem Wasser und Fällen der Lösung mit 140 Th. krystallisirtem Chlorcalcium.

A. W. Hofmann, de Laire und Ch. Girard¹⁾ schildern in ihrem Ausstellungs-Berichte den gegenwärtigen Stand der Bereitung der Carbolsäure, der Pikrinsäure, der Isopurpursäure, der Rosolsäure, des Corallins und des Azulins. Seit einiger Zeit kommt bekanntlich unter dem Namen Phenylbraun ein Farbstoff in den Handel, welcher, zur Herstellung von Bismarck- und Cannelbraun sehr geeignet, sich viel Eingang in die Färbereien verschafft hat. Dasselbe wurde zuerst nach der Caro-Griess'schen Methode von Roberts, Dale & Co.²⁾ in Manchester dargestellt, bald aber auch von vielen deutschen Fabrikanten gefertigt. Mit einem solchen Fabrikat und zwar mit Phenylbraun, welches aus Crefeld von H. Tillmanns in teigartigem Zustande bezogen war, ist nun, wie Färbermeister F. F. W. König³⁾ (in Dresden) mittheilt, ein Unfall vorgekommen, der die Beachtung der Betheiligten verdient. Ein Dresdner Färbermeister wollte einen Rest von dem genannten Farbstoff, welcher eingetrocknet war, mit einem Stahlmeisel aus einer Steinbüchse herausstossen, als plötzlich eine heftige Explosion mit aufschlagender röthlicher Flamme unter böllerschussartigem Knalle erfolgte, den betr. Färber bedeutend am Auge und Backen verbrannte und die Fenster des Zimmers herausschlug. Das Präparat wurde von Prof. Stein in Dresden untersucht und erwies sich bei den damit angestellten Versuchen als leicht zersetzbar durch Erhitzung und Schlag. Beim Erhitzen im Röhrchen explodirte es sehr heftig; beim Erhitzen auf Platinblech verpuffte es plötzlich und beim Daraufschlagen mit einem eisernen Hammer entzündete es sich und brannte rasch mit röthlicher Flamme ab. — Um sich zu überzeugen, dass der Farbstoff ursprünglich nicht explosiv sei, liess die Redaktion der Musterzeitung von Manchester eine Probe des fraglichen Präparates kommen und fragte zugleich an, ob man in England schon ähnliche Zufälle beobachtet habe. Die von Roberts, Dale & Co. eingesendete Probe versuchte man mit einem Streichholz zu entzünden; das Streichholz ging einfach aus, ohne dass die Farbmasse nur im geringsten glimmte. Zugleich versicherte die englische Firma, dass dem Dresdener Ereigniss ähnliche Vorfälle sich bisher niemals ereignet hätten, trotzdem das Braun fortwährend in

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 278—284 (vergl. ferner Monit. scientif. 1868 p. 403—406 und M. Reimann, On Aniline. London 1868 p. 144).

2) Jahresbericht 1867 p. 610.

3) Musterzeitung 1868 p. 134; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 334; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1338.

grossen Quantitäten gefertigt und versendet würde.¹⁾ Man fügte hinzu, die Explosion des Tillmann'schen Präparates wäre nur dadurch erklärlich, dass das Braun nicht genug gereinigt (? d. Red.) gewesen sei und Anilingelb enthalten habe²⁾.

Désignolles und Casthelaz³⁾ wenden seit kurzer Zeit die Pikrinsäure zur Darstellung von Schiesspulver und das pikrinsaure Ammoniak zur Herstellung farbiger Flammen an.

Ueber die isopurpursäuren Salze⁴⁾ und deren Anwendung in der Färberei macht C. Zulkowsky⁵⁾ (in Wien) ausführliche Mittheilungen. Wie bekannt, stellt J. Casthelaz in Paris unter dem Namen „*Grénat soluble*“ seit etwa drei Jahren einen Farbstoff dar, der u. A. in der Färberei von Gebr. Chalamet in Puteaux angewendet wird und das Ammoniaksalz der Isopurpursäure sein soll, welche bekanntlich bei der Einwirkung löslicher Cyanmetalle auf Pikrinsäure gebildet wird.⁶⁾ (Von anderer Seite wird das *Grénat soluble* als isopurpursäures Kali bezeichnet. Die Red.) Das *Grénat soluble* wird nicht aus der reinen krystallisirten Pikrinsäure, sondern aus einer geringern Sorte fabricirt; es ist bestimmt, in vielen Fällen die Orseille zu ersetzen; es ertheilt der Wolle alle Farbentöne von Granat bis Kastanienbraun und lässt sich sehr leicht mit anderen Stoffen combiniren, wodurch eine grosse Anzahl verschiedenartiger Farben erhalten werden kann. Nach Casthelaz wird das Färben der Wolle und Seide unter Zusatz einer organischen Säure, wie z. B. Essigsäure oder Weinsäure vorgenommen; Mineralsäuren sind hiervon ausgeschlossen. Für Seide muss das Färbebad anfangs kalt oder höchstens lau sein. Man erhält auf diese Weise verschiedene Farbentöne in Roth oder Braun, welche abhängig sind von der Concentration der Färbeflotte, der Natur der Beize und der Färbedauer. Diese Farben sind ungemein feurig und ähneln im Allgemeinen jenen, welche man

1) Diese Angabe ist durchaus unrichtig! A. W. Hofmann führt (Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 282) den Fall einer Explosion von isopurpursäurem Kali in der Fabrik von Roberts, Dale u. Comp. an.

2) Es scheint nicht allgemein bekannt zu sein, dass man dem obigen Präparate durch Zusatz von etwas Glycerin (nach dem Vorschlage von Martius) die Explosionsfähigkeit nimmt. D. Red.

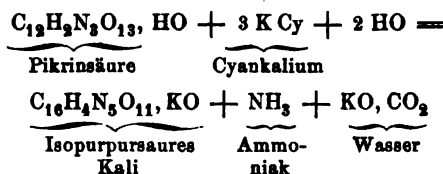
3) Désignolles u. Casthelaz, d. Jahresbericht p. 302.

4) Jahresbericht 1861 p. 536; 1867 p. 607 u. 624.

5) C. Zulkowsky, Dingl. Journ. CXG p. 49; Chem. Centralblatt 1868 p. 1081; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 433; Polyt. Centralbl. 1869 p. 61; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 175.

6) Ueber die Darstellung der Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure) vergl. Kekulé, Chemie der Benzolderivate, 1867 p. 299.

mit Orseille erhält, sollen aber gegen Luft und Licht beständiger sein. Was die Bildung des isopurpursäuren Kalis betrifft, so lässt sich dieselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:



In der Ansicht, dass dieser Farbstoff als ein schätzbares Material zu betrachten sei, stellte der Verf. eine Reihe von Versuchen an. Unter Anderm untersuchte er die Färbekraft des Kali-, Ammoniak-, Baryt- und Anilinsalzes der Isopurpursäure und zwar bereitete er hierzu nicht die Salze in fester Form, sondern löste, was vollständig genügend erschien, 1 Grm. reines isopurpursäures Kali in 1 Liter Wasser und setzte zu dieser Lösung eine äquivalente Menge von Salmiak, resp. salzsaurem Anilin oder Chlorbarium. Jedes dieser Farbebäder besass somit dieselbe Concentration und um mit denselben vergleichende Prüfungen vornehmen zu können, wurden während der Färbeoperation alle mittelst eines Wasserbades auf derselben Temperatur (für Wolle 40 bis 80° C., für Seide 30 bis 80° C.) erhalten; die Stoffproben hatten immer dieselbe Grösse. Es ergab sich nun, dass Schafwolle, mit dem gewöhnlichen Sud der Färber (80 Th. Alaun und 20 Th. Weinstein) stark angesotten (2 Stunden), in den Färbeflotten alle vier Salze fast momentan eine schöne kastanienbraune Farbe annahm; jede Stoffprobe besass die gleiche Nüance von gleicher Intensität. Ungebeizte Schafwolle erhielt in jedem Färbebad unter sonst gleichen Verhältnissen eine granatrothe Farbe von ungleicher Intensität. Das Kalisalz erwies sich am wenigsten wirksam; die mit demselben gefärbte Stoffprobe besass den lichtesten Farbeton, dann folgten der Reihe nach die Salze des Ammoniak, Baryt und Anilin. Dieser Versuch wurde wiederholt und hatte ganz denselben Erfolg. — Ein anderes Mal wurde in den vier Färbädern ungebeizte Schafwolle gleichzeitig bis zu ein und derselben Nüance gefärbt. Das Anilinsalz hatte denselben in der kürzesten Zeit den gewünschten Farbeton ertheilt, nach diesem folgten in umgekehrter Ordnung die Verbindungen des Baryt, Ammoniak und Kali. In den Lösungen der zwei letzten Salze mussten die Stoffproben besonders lange liegen gelassen werden, bis die erforderliche Farbe erreicht ward. Schwach mit Alaun und Weinstein angebeizte Wolle verhält sich ähnlich der ungebeizten; auch hier erhielt die Wolle von dem Anilinsalze die satteste Färbung, nur konnte man ein rascheres Aufallen der Farbe an die Faser bemerken. Die grössten Farben-

unterschiede lassen sich beim Färben der Seide wahrnehmen. Seide, welche in einem kalten und mit etwas Soda abgestumpften Alaunbad ungefähr 12 Stunden liegen gelassen und dann gut gespült wurde, nahm eine viel sattere Farbe an als nicht gebeizte. Für die gebeizte Seide treten die Farbenunterschiede, welche sich bei der Anwendung verschiedener isopurpursaurer Salze ergeben, besonders grell hervor. Die Farbe, welche das Kalisalz ertheilt, ist fast rosenroth mit einem Stich in Violett, die mit dem Ammoniaksalze erhaltene um wenig dunkler; dagegen giebt das Barytsalz ein schönes volles Granatbraun, welches noch intensiver und prächtiger von dem Anilinsalze gegeben wird. Auf ungebeizter Seide erscheinen die Farben um vieles lichter, obgleich auch hier dieselben Abstufungen, parallel den obigen, wahrgenommen werden können. Wenn das Färbebad mit einer organischen Säure, wie z. B. Weinsäure oder Essigsäure, angesäuert wird, so verhalten sich alle isopurpursaurer Salze gleich; man erhält mit dem Kalisalze dieselbe Farbentiefe wie mit dem Salze des Anilin. Die in Freiheit gesetzte Isopurpursäure besitzt eine grössere Verwandtschaft zur thierischen Faser als die meisten ihrer Verbindungen und stellt sich ungefähr dem Anilinsalze gleich, während hingegen das Färbungsvermögen des Kalisalzes am geringsten ist, so dass mit demselben niemals tiefe, satte Farbtöne erhalten werden können.

Rohes isopurpursaurer Ammoniak ertheilt der thierischen Faser nicht jene Farbtöne, wie das chemisch reine Salz. Die Farbenreihen, welche man mit dem einen und mit dem andern Pigment erhält, unterscheiden sich von einander etwa so, wie der Zinnober vom Carmin oder wie ungesieftes Krapproth vom geseiften. Der gelbliche Ton, welchen die mit dem rohen Präparat gefärbten Wollstoffe zeigen, rührt ohne Zweifel von beigemengten Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure her; übrigens sind die Farben in ihrer Art sehr schön zu nennen und nehmen sich auf Seide besonders prächtig aus. In allem Uebrigen verhält sich der unreine Farbstoff genau so wie der reine.

Aus den Waschwässern und Mutterlaugen von der Bereitung des isopurpursaurer Ammoniak wurde durch starke Concentration unter Zusatz von Salmiak ein dunkelbraunes Pulver erhalten, welches zum allergrössten Theil aus Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure zu bestehen schien; die Lösung erschien gelbbraun und ertheilte der Wolle eine schöne Zimmtfarbe. Die mit Alaun und Weinstein gebeizte Wollfaser färbte sich sonderbarer Weise nicht so satt als nicht gebeizte. Der Seide ertheilt diese Lösung ein glänzendes Holzgelb, ähnlich der Farbe, welche das Kirschholz durch eine gelbe Politur annimmt.

Fast dieselben Farbtöne erhält man mit der Mutterlauge, welche von diesem Pulver abgetrennt wurde; nur sind sie um ein Geringes gelber. — Das Auftreten dieser gelbfärbenden Substanzen liess es als

möglich erscheinen, dass sich in den letztgenannten Rückständen Pikrinsäure vorfinde, welche der Umwandlung entgangen wäre. Es wurde zunächst untersucht, ob Pikrinsäure, combinirt mit isopurpursauerm Kali, nicht die gleichen oder ähnliche Farbentöne ertheile, wie solche mit den zwei genannten Rückständen erhalten werden. Zu diesem Zwecke wurde Seide und Wolle mit Pikrinsäure satt gefärbt und nachher in ein Bad des Kalisalzes gegeben; im ersten Moment schien es als ob sich eine der vorigen ähnliche Mischfarbe fixiren wollte, allein binnen Kurzem trat eine Wandlung ein und die Zeugprobe erhielt eine Farbe als ob sie mit reinem isopurpursauerm Kali gefärbt worden wäre, frei von jeder gelben Beimischung. Ein Unterschied war nur in der Intensität wahrzunehmen, denn der Farbeton besass eine Tiefe wie sie nur etwa mit dem Anilinsalze erzielt werden kann. Der Versuch wurde ferner in der Weise abgeändert, dass die zu färbenden Wollen- und Seidengewebe nicht vorher mit Pikrinsäure grundirt, sondern in ein Gemisch von letzterer und isopurpursauerm Kali eingetragen wurden; der Effekt war auch diesmal ganz derselbe. Die auffallende Thatsache zeigt, dass die Pikrinsäure in diesem Falle weniger die Rolle eines Farbstoffes als vielmehr die einer Säure spiele, welche darin zu bestehen scheint, dem isopurpursauern Kali die Basis zu entziehen, dagegen der frei gewordenen Isopurpursäure den Platz innerhalb der Faser zu überlassen. Dieser Fall besitzt eine frappante Aehnlichkeit mit manchen chemischen Processen; die Wollfaser tritt hier gleichsam als Basis auf. Es ergibt sich daraus mit Gewissheit, dass der gelbe Farbenton der Rückstände keineswegs einem Gehalte an Pikrinsäure, sondern den Zersetzungsprodukten der Isopurpursäure zuzuschreiben sei, sonst müssten sich dieselben ähnlich den Gemischen von Pikrinsäure und isopurpursauerm Kali verhalten.

Diesen Ergebnissen zufolge stellt sich die Darstellung des isopurpursauern Ammoniak im krystallisirten Zustande als nicht vortheilhaft heraus. Das Kalisalz leistet dasselbe, wenn man ein Ansäuern der Färbeflotte für zweckmässig erachtet. Etwas Anderes wäre es, wenn ein Farbenfabrikant es vorziehen wollte, jenes Produkt in Handel zu setzen, welches unmittelbar durch die Einwirkung des Cyankalium auf Pikrinsäure erhalten wird. Diese breiige Flüssigkeit enthält eine nicht unbedeutende Menge von Cyankalium, riecht stark nach Blausäure und wäre aus Gesundheitsrücksichten keinem Färber anzurathen. Wird aber diese Masse mit Salmiak bis zum Ueberschusse versetzt, nöthigenfalls etwas verdünnt und längere Zeit unter Zusatz des verdampfenden Wassers erhitzt, so entweicht das Cyan als Cyanammonium zum grössten Theil, so dass das Uebrigbleibende nur wenig mehr nach Blausäure riecht. Für den Färber erscheint es aber wieder zweckmässiger, sich des krystallisirten isopurpursauern Kali zu bedienen,

einerseits um Uebervortheilungen zu entgehen, andererseits weil ihm dasselbe den grössten Spielraum bei der Färbemanipulation gestattet. Er kann: 1) durch starkes Anbeizen der Wolle das dunkelste Kastanienbraun erhalten; 2) ohne Zuhilfenahme irgend eines Agens die helleren Töne in Granat erzeugen; 3) durch Ansäuren der Färbeflotte, noch zweckmässiger durch Hinzugabe von etwas salzsaurem Anilin, das dunkelste Granatbraun erzielen. Die Menge des erforderlichen Anilinsalzes ist gering und beträgt für 1 Th. isorpurpursaures Kali nur 0,424 Th.

Ueber die Verwendung des Holztheers in der Färberei hat J. Lefort¹⁾ Versuche angestellt. Im Jahre 1851 hatte M. von Pettenkofer (in München) bemerkt, dass Holzessig durch Zusatz von Ammoniak und einem Eisenoxydsalz sich dunkelviolet färbte, und seinem Assistenten Pauli²⁾ gelang es auch bald, den Farbstoff rein darzustellen. Behandelte er nämlich den Holzessig mit Schwefeläther, so erhielt er eine in feinen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr lösliche Säure, die in ihren Reaktionen ganz der Pyrogallussäure entsprach, sich aber zuletzt nach Max Buchner³⁾ als identisch mit der aus dem Catechu durch trockene Destillation dargestellten Oxyphensäure erwies. Verf. hat nun versucht, diese Eigenschaft des Holzessigs in der Färberei zu verwenden. Durch Eisenchlorid wird in dem Theerwasser eine schmutzig grüne Färbung hervorgerufen, die durch Zusatz von Alkali sofort in Dunkelviolett übergeht. Zur Fixirung des oxyphensauren Eisenoxyd auf der Faser ist jedoch der Zusatz von Alkali nicht nöthig, man erhält stets ein Aschgrau von grosser Dauer und grossem Glanz. Die zu färbenden Stoffe werden zum Beizen einige Stunden in eine 5procentige Eisenchloridlösung gebracht, dann, nach völligem Abtropfen, in heissem, mit dem zehnfachen Volumen Wassers von 60 bis 80 °C. vermischem und filtrirtem Theerwasser mehrere Stunden digerirt. Nach dem Färben werden die Stoffe mit viel Wasser und, zur Entfernung der harzigen Theertheile, mit Seife gewaschen. Wolle und Seide nehmen die Farbe besser auf als Baumwolle und Leinen. (Sollte die Oxyphensäure in der Färberei Anwendung finden, so würde dieselbe am besten aus dem Kreosot — saurem oxyphensaurem Methyloxyd — dargestellt werden können. D. Red.)

i) *Patentstreitigkeiten in Bezug auf Anilinfarben. I. Process*

1) Lefort, *Monit. scientif.* 1868 p. 649; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 X p. 334; *Chem. News* 1868 No. 464 p. 200; *Dingl. Journ.* CXCV p. 499; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1470; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 347.

2) *Ann. d. Chemie u. Pharm.* LXXXVII p. 256; Liebig u. Kopp, *Jahresbericht* 1853 p. 435.

3) *Jahresbericht* 1855 p. 145.

Simpson¹⁾. Unter den Dutzenden von Patenten, welche in den Jahren 1859 und 1860 auf die Bereitung von Anilinfarben genommen wurden, befand sich auch eins auf H. Medlock (vom 18. Januar 1860), welches für 150 Liv. Sterl. (3750 Frcs.) verkauft und später für 2000 Liv. Sterl. (50,000 Frcs.) an das Haus Simpson, Maule und Nicholson abgetreten wurde. Früher schon, nämlich den 10. December 1859, war ein Patent auf die Anwendung von Anilin und Arsensäure zur Erzeugung von Anilinfarben ertheilt worden. Nichtsdestoweniger verfolgten Simpson und Consorten die Herren Wilson und Fletcher wegen Patentbeeinträchtigung. Die Geschwornen konnten sich jedoch nicht einigen und es kam zu einem Compromis. Simpson verfolgte nun neben andern Personen auch Holliday et Comp. in Huddersfield. Die Details des Processes sind schon Jahresbericht 1864 p. 555 und 1866 p. 582 geschildert. In der Sitzung vom 29. November 1866 nun wurde das Endurtheil zu Gunsten Holliday's gefällt und Simpson mit seiner Klage abgewiesen. Zugleich wurde erklärt, dass das Patent Medlock's seit etwa zwei Jahren werthlos sei. (Obgleich Holliday freigesprochen wurde, so hatte er doch 5000 Liv. Sterl. = 25,000 Frcs. Processkosten zu zahlen!) II. Process der Gesellschaft „la Fuchsine“. Coupiere verlangte, dass ein den 5. Juli 1859 auf den Namen Franc lautendes Patent auf die Erzeugung von rothen Farbstoffen aus Toluidin und Cumidin für nichtig erklärt werde, weil der Erzeugung dieser Art Farben die Neuheit abgehe. In der Sitzung des *Tribunal civil de Lyon* vom 28. November 1867 wurde das Patent von Franc für nicht existirend erklärt (*met ledit brevet à néant*) und die Gesellschaft „la Fuchsine“ in alle Kosten des Processes verurtheilt²⁾. III. Seit dem 1. October 1868 hat „la Fuchsine“ aufgehört zu arbeiten. Alle ihre Patente und Rechte sind in den Besitz der Herren Poirrier und Chappat in Saint-Denis übergegangen³⁾.

b) Färberei und Zeugdruck.

E. Saloschin⁴⁾ bespricht die Anwendung des Glaubersalzes in der Färberei. In England wendet man das Glaubersalz schon allgemein, auch in Deutschland hier und da wol als Hilfsmittel an, besonders in der Wollfärberei. In welcher Weise aber

1) Monit. scientif. 1867 p. 56.

2) Monit. scientif. 1867 p. 57; 1868 p. 41 u. 42.

3) Monit. scientif. 1868 p. 958.

4) E. Saloschin, Musterzeit. 1868 No. 1 p. 3; Bullet. de la société chim. 1868 IX p. 409; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 164; Polyt. Centr. 1868 p. 636; Polyt. Notizbl. 1868 p. 88; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 45.

dieses Salz wirkt, ist nur erst wenig untersucht worden und es sind daher nachstehende Mittheilungen von Interesse. Zunächst erhöht das Glaubersalz natürlich, wie alle löslichen festen Körper, das spec. Gewicht und den Siedepunkt des Lösungsmittels. Diese Eigenschaft allein schon ist für manche Färbeprocesses wichtig. Man kann z. B. die Nüance von Anilinviolett ins Bläuliche oder Röthliche ändern, je nach der Höhe der Temperatur, auf welche man die Flotte erhitzt. Hat man nun mit saurer Flotte zu arbeiten, so verbindet sich das Glaubersalz mit der freien Schwefelsäure zu dem Natronbisulfat, einem gleichfalls krystallisirbaren festen Salz, und die Flotte behält die saure Reaktion, ohne gerade freie Säure zu enthalten. Man wird also beim Färben, z. B. halbwollener Zeuge, die Baumwolle, welche von freien Säuren stark angegriffen wird, ausserordentlich schonen. — Durch seine Löslichkeit in Wasser vermindert das schwefelsaure Natron auch das Vermögen der Flotte, die zugeführten Farbstoffe so reichlich aufzulösen, wie sie es ohne Gegenwart dieses Salzes thun würde, und gerade diese Eigenschaft ist für den Verlauf mancher Färbeprocesses von der grössten Wichtigkeit. Die rothen Farbstoffe, wie Persio oder Orseille, ganz besonders aber das Fuchsin und die rothen Farbhölzer, besitzen bekanntlich die Eigenschaft, bei Gegenwart freier Säure nur wenig auf die Faser aufzugehen. Wo man sich derselben also in saurer Flotte bedient, geht beim Einschlagen des gebräuchlichen Weges gewöhnlich der grössere Theil der Farbstoffe unbenutzt fort. Dasselbe gilt auch für das Gelbholz. Benutzt man die angeführten Pigmente in saurer Flotte, so kann man gerade hier durch Anwendung von Glaubersalz einen doppelten Zweck erreichen. Man kann zunächst dadurch, dass man die freie Schwefelsäure bindet, das Färbvermögen der genannten Materialien in Thätigkeit setzen, und hat es durch die Quantität des angewendeten Glaubersalzes in der Hand, das Aufgehen dieser Farbstoffe zu beherrschen; somit kann man also mittelst Glaubersalz wirklich nüanciren. Der letztgenannte Umstand ist für manche Branchen der Färberei von grosser Wichtigkeit. Viele Garnarten besitzen die Eigenschaft, sich in Folge häufigen Temperaturwechsels leicht zu verfilzen. Diesem Temperaturwechsel muss man die Wolle jedoch aussetzen, wenn man beim Nüanciren nöthig hat, sie mehrere Male aus der heissen Flotte zu nehmen, um dieser neuen Farbstoff zuzusetzen. Statt so zu verfahren, kann man von vorn herein eine etwas grössere Menge Säure und Farbstoff zusetzen und dann durch allmähliges Hineinwerfen von Glaubersalz, ohne die Waare herauszuheben, in vielen Fällen ganz gut nüanciren. Nebenbei erspart dieses Verfahren sehr viel an Arbeit und setzt den mit der Benutzung des Glaubersalzes erst einigermaassen vertrauten Färber in den Stand, bei sorgfältiger Ueberwachung mit grösserer Bequemlichkeit und Sicherheit zu arbeiten. Ist einmal

wirklich zu viel Farbstoff aufgegangen, so hilft man sich leicht wieder durch Hinzufügen kleiner Quantitäten von Säure. Die genannten Erscheinungen treten bei Anwendung von Fuchsin ganz besonders auffällig hervor. — Ein anderes Beispiel bietet das Färben einiger Nüancen, für welche die Wolle zunächst in einer Chromverbindung, also am häufigsten in rothem chromsaurem Kali, angesotten wird. Dies geschieht vielfach für Roth, Braun und Grau, welche mittelst Blauholz, Rothholz, Gelbholz neben genügender Festigkeit recht billig hergestellt werden sollen. Nach dem Ansieden in der Chromflotte, besonders wenn in derselben, wie dies häufig geschieht, etwas Schwefelsäure benutzt wurde, gehen Blauholz und Rothholz, wenn sie nur in kleinen Quantitäten angewendet werden, sehr schnell und deshalb sehr leicht unegal auf; man ist deshalb bei dem gewöhnlichen Verfahren genöthigt, bei ziemlich niedriger Temperatur in die Flotte einzugehen und allmählig zu erhitzen. Bedient man sich aber einer verhältnissmässig nur kleinen Quantität von Säure als Zusatz zu einer solchen Farbflotte, so verhindert diese nahezu ganz das Aufgehen der genannten Farbstoffe; man kann also siedend in die Flotte eingehen, ohne ein unegales Färben zu befürchten. Fügt man dann allmählig, während man die Wolle, das Garn oder die Stücke bewegt, Glaubersalz hinzu, so gehen die Pigmente in dem Maasse auf, als dieses die freie Säure bindet, und man kann, ohne die Waaren herauszunehmen, nüanciren, wenn nur die zuerst gegebene Menge der Farbstoffe nicht zu klein war. Einen ähnlichen Effekt erhält man in diesem Fall, wenn man der Flotte gleich von vorn herein Glaubersalz zufügt, welches hier auch sehr gut durch gewöhnliches Salz, wie es für Fabrikzwecke verwendet wird, ersetzt werden kann. In diesem Fall bewirkt die Löslichkeit der angewendeten Salze ein Fällen der gelösten Farbstoffe, welche dann in sehr fein vertheiltem Zustand in der Flotte schwimmen, oder dieselben verhindern theilweise die Lösung der Farbstoffe, je nachdem man die letzteren oder das Salz zuerst der Flotte zugeführt hat. Beides ist für den Erfolg ganz gleich; die Pigmente gehen nur in dem Maasse auf, als sie gelöst werden: es löst sich aber neuer Farbstoff nur in dem Verhältniss, in welchem die Faser den schon gelösten aufnimmt. Dass man gleichmässiger färbt, wenn die Farbstoffe sich nicht in Lösung, sondern in feiner Vertheilung in der Flotte befinden, weiss jeder Färber, der sich einmal des wasserlöslichen Anilinblaus bedient hat. Dasselbe geht nämlich, weil es in schwachen Säuren so leicht löslich ist, häufig zu schnell auf, wenn man in saurer Flotte färbt, und färbt daher leicht unegal. Deswegen thut man am besten, in neutraler oder schwach alkalischer Flüssigkeit zu färben und das Blau durch eine Säure nachher hervorzurufen. Der entsprechende spirituslösliche Farbstoff hingegen, welcher, sobald man die Lösung in die Flotte

giesst, präcipitirt wird, kocht langsamer und egal an. — Die Benutzung von Glaubersalz bietet ausserdem noch in den Fällen grosse Vortheile, wo man sich zum Nüanciren kleiner Quantitäten von Indigocarmin bedienen muss. Da die Affinität dieses Farbetoffes zur Wolle bei Gegenwart einer freien Säure bekanntlich sehr gross ist, so gehen geringe Quantitäten desselben häufig sehr unegal auf die Waare und es bedarf zum Egalisiren eines anhaltenden Kochens. Stumpft man in diesem Fall die freie Säure durch Glaubersalz ab, so geht auch der Indigocarmin langsamer auf und kocht sich vor Allem leichter egal.

Es liegt nun die Frage nahe, ob gerade nur das Glaubersalz specifisch die erwähnten Wirkungen besitze oder ob dasselbe, vielleicht sogar zweckmässiger, auch durch andere Salze oder Verbindungen ersetzt werden könne. Es wurde vorher schon das Kochsalz erwähnt, welches, wenn nur die Erzielung eines höhern specifischen Gewichts oder Fällung gelöster Farbstoffe beabsichtigt wird, mit Vortheil benutzt werden kann. In saurer Flotte ist bei Anwendung von Kochsalz anstatt des Glaubersalzes das Freiwerden der Salzsäure sehr störend; falls solche zugegen ist, greift sie Baumwolle sehr bedeutend an. Auch Bittersalz und andere Salze, welche nicht, wie die Thonerde-, Zinn- und Eisenverbindungen, chemisch auf viele Farbstoffe einwirken, kann man, wenn solche billig genug zu beschaffen sind, zu demselben Zwecke benutzen, wie das Kochsalz. Ganz und gar wird sich das Glaubersalz durch die entsprechende Kaliverbindung, das schwefelsaure Kali, ersetzen lassen, welches die Verbindung mit Schwefelsäure sogar energischer als das schwefelsaure Natron eingeht, sich in den meisten Fällen aber wahrscheinlich doch theurer als dieses stellen dürfte. Jedenfalls würden Versuche mit dem schwefelsauren Kali von Werth und Interesse für die Färberei sein. Auch das Natronbisulfat, welches als Rohprodukt bezogen werden kann, wird sich häufig mit Vortheil benutzen lassen und vielfach das Hinzufügen freier Säure zur Farbflotte ersparen. Zur Vergleichung des Kostenpunktes sei noch bemerkt, dass das schwefelsaure Kali wasserfrei ist, dass man mit dem krystallisirten Glaubersalze 55,9 Proc., mit dem Bittersalze 51,22 Proc. Wasser mitkauft, welche natürlich ohne Einfluss in der Farbflotte sind. Schliesslich sei noch bemerkt, dass 100 Theile krystallisirtes Glaubersalz im Stande sind, $30\frac{1}{2}$ Theile zugesetzte Schwefelsäure von 60° B. zu binden und sich damit zu saurem schwefelsaurem Salz zu vereinigen oder mit anderen Worten: für jedes Pfund der Flotte zugesetzter concentrirter Schwefelsäure von 66° B. sind 3 Pfd. krystallisirtes Glaubersalz erforderlich.

Da die als Beizen für Krapptafelfarben anwendbaren Metalloxyde ebenso wie die für die Färberei mehrfachen Bedingungen entsprechen müssen, nämlich in festem Zustande sein müssen, weiter

ihre Lösungsmittel unter Umständen müssen abgeben können, welche der Faser nicht nachtheilig sind, und dann unlöslich sein müssen, ihre Oxydationsstufe endlich ein Sesquioxid sein muss oder in dieses muss übergehen können, so war es an sich nicht wahrscheinlich, dass noch viele andere Metalloxyde ausser den bisher benutzten — Thonerde, Eisen und Zinn — sich zu Beizen für Applikationsfarben eignen werden. H. Köchlin¹⁾ (in Mühlhausen) hat nun neuerdings und nicht ohne Erfolg Versuche in dieser Richtung angestellt. Die verschiedenen Metalloxyde, die sämmtlich als essigsaure Sälze angewendet wurden, lieferten nach zweistündigem Dämpfen in Berührung mit dem Krappfarbstoffe und nach einem kochenden Seifenbad auf Baumwollzeuge folgende Resultate:

Silber und Zink	Rosenroth
Antimon	Gelbliches Rosenroth
Wismuth, Kalk, Cadmium, Kupfer, Kobalt, Magnesia, Quecksilber, Mangan, Molybden, Gold	Helles Rosenroth
Baryt	Matte Farbe
Chrom	Granatbraun
Zinn, Beryllerde	Roth
Platin	Grauviolett
Palladium	Olivennüance des Oxyd
Blei, Wolframsaures Natron	Röthlichgelb
Uran	Grau.

Nur das Chrom und Uran bieten Interesse dar, indem ersteres ein Granatbraun liefern kann und letzteres ein der Behandlung der Krappartikel widerstehendes Grau. Die andern Oxyde hinterlassen auf dem Gewebe nur blasse, matte Nüancen, welche dem Seifenbade nicht zu widerstehen vermögen. Das Granatbraun, welches Köchlin mit den Chromoxydsalzen, namentlich essigsaurem Chromoxyd, darstellt, ist lebhafter als das gewöhnliche, mit Eisen- und Thonerdebeize erhaltene Granatbraun und zeichnet sich vor den anderen Krapp-Tafelfarben durch folgenden Umstand aus: Beim Roth und Violett hat man bekanntlich nach dem Zusetzen der Essigsäure hauptsächlich das Verhältniss des Beizmittels zu beachten; setzt man von demselben zu wenig zu, so erhält man blasse Farben, also Verlust; zu viel giebt eine Verbindung, welche sich vom Gewebe ablöst oder auf demselben marmorirte Farben zeigt. Bei dem essigsauren Chromoxyd entscheidet dieser Umstand das Gelingen nicht; mit einem starken Verhältniss dieses Salzes fällt das Braun dunkel aus und mit einem ungenügenden Verhältniss ist es bloß röther. Man kann diese Farbe auch nach Be-

1) H. Köchlin, Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse XXXVIII p. 664; Dingl. Journ. CXI p. 312; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 172; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 496.

lieben in Schwarz oder Roth nüanciren, indem man ihr essigsaurer Eisen oder essigsaurer Thonerde zusetzt. Wird das Chromoxyd in starkem Verhältniss auf Gewebe fixirt, so liefert es auch durch Färben Flohbraun, wenn man genug Farbstoff anwendet, und zwar leichter mit dem Krappextrakt als mit dem Krapp oder Garancin. Die Krapp-extrakte, welche viel Purpurin enthalten, geben ein lebhafteres Flohbraun als die Extrakte für Violett, in denen das Alizarin vorwaltet. — Kocht man Krappextrakt mit essigsauerm Chromoxyd, so erhält man einen granatbraunen Lack, den man mit Eiweiss fixiren kann. — Das Chromoxyd fixirt den Farbstoff der Gelbbeeren, des Wau und der Quercitronrinde besser als die Thonerde oder das Zinn. Dem Gelb, welches man mit Gelbbeerenextrakt und essigsauerm Chromoxyd erhält, kann man die ihm anfangs fehlende Lebhaftigkeit durch einen Zusatz von Zinnchlorür ertheilen, durch welchen überdies das Gelb in Orange übergeht, ohne dass der Chromoxydlack an Aechtheit einbüsst. Gemische in verschiedenen Verhältnissen von dem mit Chromoxyd erzeugten Braun und Gelb liefern Reihen von Modifarben, Holzfarben etc.

Zur Unterscheidung von Indig, Anilinblau und Berlinerblau schlägt J. Nicklès¹⁾ Fluorkalium vor, welches das Berlinerblau sofort zerstört, die beiden erstgenannten Blausorten aber unverändert lässt. Die Erzeugung eines weissen Fleckes zeigt zugleich, dass das Fluorkalium als Enlevage auf Berlinerblau in dem Zeugdruck Anwendung finden könne.

Zu den bedeutendsten neueren Fortschritten in der Färberei gehört die Anwendung des Krappextrakts zum directen Aufdrucken ächter Farben, welche bisher nur durch das Färben erzielt wurden. Welchen Umschwung die Anwendung des Krappextrakts in der Baumwolldruck-Fabrikation hervorrufen wird, lässt sich bei der Neuheit dieses Gegenstandes derzeit noch nicht voraussehen, obwol es schon jetzt eine bekannte Thatsache ist, dass sich mit diesen ächten Farben die verschiedensten in Albumin oder Kleberlösung verdickten Mineralfarben neben einander aufdrucken lassen, ohne dass die einen auf die anderen einen nachtheiligen Einfluss ausüben. Zu wünschen bleibt nur, dass die Fabrikanten des Krappextrakts durch Verbesserungen in der Darstellung desselben dahin gelangen möchten, dasselbe zu einem die Anwendung im Grossen ermöglichenden Preis liefern zu können. Mit der Darstellung des Krappextrakts beschäftigen sich mehrere Fabrikanten; unter den verschiedenen Produkten nimmt das von Brosche in Prag nach Rochleder's patentirtem Verfahren erzeugte Extrakt einen hohen Rang ein. — Bei der Neuheit und Wichtigkeit, welche die Krapp-Applikations-

1) Nicklès, Monit. scientif. 1868 p. 459.

farben in der Fabrikation bunter Druckwaare einnehmen, verdienen nachstehende, von A. Spirk¹⁾ angegebene erprobte Vorschriften zur Darstellung von rothen und violetten Farben auf unpräparirtem Baumwollenzeug Beachtung. Ein schönes und zugleich billiges Schwarz oder Braun mit dem Krappextrakt zu erzeugen, ist noch nicht gelungen, trotz der Angabe Pernod's, welcher mit seinem Krappextrakt in Verbindung mit essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisen alle Farbennüancen vom tiefsten Roth bis zum hellsten Rosenroth und vom tiefsten Schwarz bis zum zartesten Lila darstellen will.

α) Druckfarbe für Roth. 2 Liter Pernod'sches Extrakt in Teigform, $1\frac{1}{2}$ Liter Essigsäure von 8° B. und 448 Grm. Baumöl werden mit einander gekocht, hierauf wird die beim Kochen verdampfte Essigsäure ersetzt und nun wird die Mischung mit 1500 Grm. feinstgestossenem Senegalgummi verdickt und unmittelbar vor dem Gebrauche fügt man $\frac{1}{2}$ Liter essigsaurer Thonerde von 15° B. als Beize hinzu. Diese Vorsicht ist nothwendig, weil sich die Farbe in Verbindung mit der Beize nicht lange hält, ohne an ihrer Intensität zu verlieren. Die essigsaurer Thonerde stellen sich die Druckfabrikanten gewöhnlich dar, indem sie 2 Liter teigförmige Thonerde in 1 Liter Essigsäure von 8° B. auflösen. Spirk zieht es vor, die essigsaurer Thonerde durch Zersetzung der schwefelsauren Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd nach folgendem Verhältniss darzustellen:

3 Liter Wasser,
2000 Grm. schwefelsaurer Thonerde,
3000 Grm. Bleizucker.

Rosa-Nüancen werden aus obigem Roth durch Zusatz von saurem Gummiwasser bereitet.

β) Druckfarbe für Dunkelviolett. 1 Liter Pernod'sches Extrakt in Teigform, 1 Liter Essigsäure von 8° B. und 224 Grm. Baumöl werden mit einander einige Zeit gekocht, hierauf wird die verdampfte Essigsäure ersetzt und nun wird die Flüssigkeit mit 600 Grm. feinstgestossenem Senegalgummi verdickt. Vor der unmittelbaren Anwendung der Farbe werden 224 Grm. holzessigsaures Eisen von 10° B. und 128 Grm. arsenigsaures Natron von 6° B. hinzugefügt. Eine zweite Vorschrift für Violett ist nachstehende:

9 Liter Pernod'sches Extrakt,
8 „ Essigsäure von 8° B.,
20 „ Gummiwasser (à 1000 Grm. Gummi pro Liter Wasser),
2 „ holzessigsaures Eisen von 10° B.

1) A. Spirk, Dingl Journ. CLXXXIX. p. 252; Polyt. Centr. 1868 p. 1041; 1869 p. 129; Polyt. Notizbl. 1868 p. 275; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 334.

Für eine Druckfarbe für Violett mit Anwendung von ein wenig kaustischer Sodalösung werden 1275 Grm. Pernod'sches Extrakt mit 4 Liter Gummiwasser, 120 Grm. Aetznatronlösung, $\frac{1}{4}$ Liter Essigsäure von 8° B. und $\frac{1}{2}$ Liter holzessigsaurem Eisen von 10° B. vermischt. Hellere Nüancen von Violett werden aus obigem Violett durch Zusatz von saurem Gummiwasser bereitet. — Wenn man statt des Pernod'schen Extrakt das Rochleder'sche Produkt anwendet, welches in trockenem Zustand geliefert wird, so hat man bei obigen Vorschriften einfach zu berücksichtigen, dass 1 Th. des letztern Produkts 5 Th. Pernod'schen Extrakts in Teigform entspricht. — Wird Krappextrakt-Roth zum Walzendruck benutzt, so sind keine Abstreichmesser (Rakeln) von Stahl anzuwenden, weil sie die rothe Farbe angreifen und ihr einen violetten Stich verleihen würden, sondern solche von Kupfer oder Compositionsmetall. Die mit den Krappextrakt-farben bedruckten Stoffe werden entweder sogleich oder, was vorzuziehen ist, erst einige Zeit nach erfolgtem Druck gedämpft, und zwar $1\frac{1}{2}$ — 2 Stunden bei niedrigem Druck. Nach dem Dämpfen werden die Stoffe gewaschen, hierauf $\frac{3}{4}$ — 1 Stunde lang in ein auf 40 bis 60° R. erwärmtes Seifenbad gebracht, abermals gewaschen und erhalten dann ein zweites siedendheisses Seifenbad. Zur Herstellung eines schönen weissen Grundes wird der Waare ein Chlorbad gegeben; das Chloriren kann im Dampfchlorständer oder in einer Färbekufe vollzogen werden.

A. Spirk¹⁾ (in Prag) bespricht die Darstellung des Anilinschwarz für den Zeugdruck und giebt Vorschriften zur Bereitung dieser Farbe. Zu Handdruckfarbe löst man in 1 Liter heissem Stärkekleister 30 Grm. Grünspan, 30 Grm. chloresaures Kali und 15 Grm. Salmiak; nach dem Erkalten werden 75 Grm. salpetersaures oder salzsaures Anilin zugesetzt. Ist die Lösung erfolgt, so schlägt man die Lösung vor dem Gebrauche durch ein Sieb. Die aufgedruckte Farbe entwickelt sich unter den oben angegebenen Bedingungen binnen 8 bis 12 Stunden und wird durch Behandlung in einem alkalischen Bad und nachfolgendes Waschen schwarz. Für den Walzendruck ist diese Farbe wegen ihres grossen Kupfergehaltes nicht geeignet. Folgende Mischungen eignen sich für den Walzendruck bei weitem besser.

α) *Anilinschwarz nach Lauth*²⁾:

1) A. Spirk, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 255; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 343; 1869 p. 53; Polyt. Centr. 1868 p. 1042; Chem. Centralbl. 1869 p. 92.

2) Jahresbericht 1865 p. 620.

Wagner, Jahresber. XIV.

9 Liter Stärkekleister (150 Grm. Stärke pro Liter Wasser),
 3 Liter Traganteschleim (75 Grm. Tragant pro Liter Wasser),
 9 Liter Surrogatwasser (375 Grm. licht gebrannte Stärke),
 900 Grm. chloresures Kali und
 750 Grm. Schwefelkupfer in Teigform

werden mit einander gekocht. Nach dem Erkalten fügt man dieser Mischung noch 2400 Grm. salzsaures Anilin und 750 Grm. Salmiak hinzu und rührt die Druckfarbe bis zur erfolgten Lösung dieser Salze gut um. — Spirk hat gefunden, dass schon bei längerem Stehen dieser Farbe durch die oxydirende Einwirkung des chloresuren Kali das Schwefelkupfer ¹⁾ in derselben sich zu schwefelsaurem Kupfer oxydirt, wonach sie die Abstreichmesser und Walzen angreift, so dass häufig ein unreines Druckfabrikat erzielt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt er, die Farbe nach folgender Art zu bereiten: 1 Liter Stärkekleister, 1 Liter Traganteschleim und 1 Liter Surrogatwasser werden mit einander gekocht und in der noch heissen Verdickungsmasse 90 Grm. chloresures Kali nebst 75 Grm. Salmiak aufgelöst. Ist das Gemisch vollständig erkaltet, so löst man darin noch 240 Grm. salzsaures Anilin auf und setzt erst vor der unmittelbaren Anwendung dieser Farbe die erforderlichen 75 Grm. Schwefelkupfer hinzu. Die so dargestellte Farbe hält sich längere Zeit als die nach L a u t h's Angabe bereitete, weil das chloresure Kali auf das der kalten Farbe zugesetzte Schwefelkupfer nicht so oxydirend einwirken kann, wie es bei der warmen Mischung der Fall ist. — Von weiteren Darstellungsweisen des Anilinschwarz sind noch die nachstehenden hervorzuheben.

β) *Anilinschwarz mittelst oxalsuren Anilins*: 4 Liter Stärkekleister, 2 Liter Traganteschleim, 2 Liter Surrogatwasser, 240 Grm. chloresures Kali und 480 Grm. Chlorcalcium werden gut verkocht; nach erfolgter Abkühlung fügt man diesem Gemische 640 Grm. oxalsaures Anilin nebst 80 Grm. Salmiak zu. Auch dieser Farbe sind die 240 Grm. Schwefelkupfer erst vor dem unmittelbaren Gebrauche zum Druck einzuverleiben.

γ) *Anilinschwarz mittelst weinsuren Anilins*:

9000 Grm. Weizenstärke,
 9000 Grm. lichtgebrannte Stärke,
 48 Liter Wasser,
 8000 Grm. Anilinöl,
 5000 Grm. chloresures Kali und
 5000 Grm. Salmiak

werden gut mit einander gekocht. Nach vollständigem Erkalten setzt man dieser Mischung 5000 Grm. Schwefelkupfer hinzu und erst vor der unmittelbaren Anwendung zum Druck wird pro Liter des Gemisches

1) Vergl. Jahresbericht 1866 p. 563.

die Lösung von 139 Grm. Weinsteinsäure in $\frac{1}{8}$ Liter Wasser beigefügt.

d) *Anilinschwarz für schwere Bodenmuster*: Bei einem schweren Bodenmuster, wo sich die Farbe leicht in die Gravirung der Walze einlegt, leistet folgendes Schwarz sehr gute Dienste. Schwarzansatz:

6 Liter Wasser,
1000 Grm. Anilinöl,
625 Grm. chloresanres Kali und
625 Grm. Salmiak

werden 15 Minuten lang gekocht. Ist die Flüssigkeit fast erkaltet, so fügt man ihr unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 1000 Grm. Weinsäure in 1 Liter Wasser bei und schreitet dann zum Filtriren derselben. Zur Darstellung der Druckfarbe verdickt man 1 Liter der filtrirten Lösung durch Kochen mit 135 Grm. Weizenstärke und 135 Grm. lichtgebrannter Stärke; erst vor der Anwendung zum Drucken werden dann die 60 Grm. Schwefelkupfer gut eingerührt.

e) *Anilinschwarz mit wolframsaurem Chromoxyd* (anstatt Schwefelkupfer): Das neueste und im Grossen auch schon Anwendung findende Anilinschwarz, in dessen Zusammensetzung das Schwefelkupfer durch wolframsaures Chromoxyd (durch doppelte Zersetzung mit salzsaurem Chromoxyd und wolframsaurem Ammoniak dargestellt) ersetzt ist, bereitet man folgendermaassen: 2 Liter Wasser, 270 Grm. Weizenstärke und 375 Grm. wolframsaures Chromoxyd in Teigform werden gut verkocht; dem noch lauwarmen Gemische fügt man 60 Grm. chloresaures Kali, 30 Grm. Salmiak und 210 Grm. salzsaures Anilin hinzu. — Dieses Anilinschwarz und das vorhergehende für schwere Bodenmuster eignen sich ganz vorzüglich sowol zum Handdruck als auch zum Maschinendruck, weil sie weder das Gewebe, noch die Abstreichmesser und Walzen im mindesten angreifen, überdies sich leicht entwickeln und nach erfolgter Entwicklung ohne allen Anstand sich wie andere Dampffarben dämpfen lassen, ohne an ihrer Intensität einzubüssen.

Was die Behandlung der bedruckten Gewebe mit Anilinschwarz betrifft, so werden dieselben in einem beiläufig auf 20—24° R. erwärmten Local aufgehängt; die Entwicklung der Farbe erfolgt in 24 bis 48 Stunden; ist dieselbe eingetreten, so nimmt man die Gewebe durch ein alkalisches Bad bei 60° R.; hierauf reinigt man sie und schliesslich giebt man ihnen eine Passage in einem auf 60—70° R. erwärmten Seifenbad. Sollte der Grund nicht vollständig weiss erscheinen, so werden die Gewebe noch einer Behandlung mit einer sehr verdünnten Chlorkalklösung unterzogen. — Das zur Erzeugung des Anilinschwarz nöthige Schwefelkupfer bereitet man sich, indem man in 4 Liter kaustischer Natronlauge von 38° B. 2 Pfd. Schwefelblumen in der Wärme auflöst. Ist die Lösung erfolgt, so setzt man der Flüssig-

keit bei einer Temperatur von 50° R. die Lösung von 4800 Grm. Kupfervitriol in 80 Litern Wasser zu und erwärmt auf 60° R.; hierauf wird filtrirt und der Niederschlag gut ausgewaschen, welchen man in Teigform verwendet.

Persoz jun.¹⁾ (in Paris) liess sich folgendes Verfahren des Färbens mit Anilinschwarz (für Frankreich) patentiren. Die Wolle oder Seide wird zunächst eine Stunde lang bei Siedehitze in einem Bad gebeizt, das pro Liter Wasser 5 Grm. doppelt-chromsaures Kali, 3 Grm. Kupfervitriol und 2 Grm. Schwefelsäure enthält. Nach diesem ersten Bade wird die Wolle sorgfältig gewaschen und dann durch eine Lösung von oxalsaurem Anilin genommen, die $1-2^{\circ}$ B. stark ist. Hier färbt sich die Wolle etc. sofort schwarz; ist die gewünschte Nuance erreicht, so bringt man sie in ein mit Schwefelsäure angesäuertes Bad von Weinstein und wäscht sie darauf. Enthalten die Stoffe oder Garne vegetabilische Pflanzenstoffe, so wendet man statt des ersten Bades ein solches von chromsaurem Bleioxyd an und verfährt nun weiter wie angegeben. Zur Erzeugung des chromsauren Bleioxyds auf den Stoffen nimmt man dieselben am besten durch ein Bad von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, alsdann durch ein solches von schwefelsaurem Natron, wäscht gut und nimmt endlich durch ein kaltes Bad, das pro Liter Wasser 5—20 Grm. doppelt-chromsaures Kali enthält.

Beim Drucken mit Anilinschwarz werden die Schaber und Walzen um so mehr angegriffen, je mehr die Farbe Kupfer in löslichem Zustand enthält, und dieser Gehalt ist um so grösser, je älter die Farbe und je höher die Temperatur ist. Sobald das Kupfer einmal angefangen hat, sich zu lösen, so geht die Oxydation des noch zurückbleibenden Schwefelkupfers rasch weiter; eine Farbe, die nur Schwefelkupfer enthält, wird also weit länger gut bleiben, als eine Farbe, die neben Schwefelkupfer eine Spur eines löslichen Kupfersalzes enthält. Die Zusammensetzung der Farbe selbst muss nothwendig die Bildung löslicher Kupfersalze herbeiführen; um daher die schädliche Einwirkung des Anilinschwarz zu verhüten, sucht M. Paraf-Javal²⁾ diese Salze durch einen geeigneten Zusatz wieder in Schwefelkupfer umzuwandeln. Zu diesem Zweck fügt er dem frischen Schwarz vor dem Zusatze der Weinsteinsäure pro Liter 1—3 Milliliter Schwefelwasserstoffammoniak zu; dadurch wird alles Kupfer, das etwa in lös-

1) Persoz, *Monit. scientif.* 1868 p. 221; *Polyt. Centr.* 1868 p. 702; *Württemberg. Gewerbebl.* 1868 p. 322; *Schweiz. polyt. Zeitschrift* 1868 p. 83.

2) M. Paraf-Javal, *Bullet. de la soc. industr. de Mulhouse* 1868 Mai p. 418; *Bull. de la soc. chim.* 1868 X p. 172; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 337; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1405; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 306; *Chem. Centralblatt* 1869 p. 94.

lichem Zustand vorhanden ist, in Schwefelkupfer umgewandelt und in der ersten Zeit nach dem Zusatz der Weinsteinsäure enthält die Farbe freien Schwefelwasserstoff, der die Zersetzung des Schwefelkupfers verhindert. Greift eine Farbe die Schaber oder Walzen an, so braucht man ihr nur einige Tausendstel Schwefelwasserstoffammoniak zuzusetzen, um sie sofort zu verbessern. Die zuzusetzende Menge Schwefelwasserstoffammoniak ist schwer zu bestimmen; Paraf setzt so lange von demselben zu, bis eine polirte und frisch mit Sand abgescheuerte Messerklinge nicht mehr roth wird, wenn man etwas Farbe darauf bringt. Allerdings röthet auch eine gute Farbe mit der Zeit die Messerklinge; es lässt sich aber leicht ermitteln, in welcher Zeit dies eintritt. Statt des Schwefelwasserstoffammoniaks lassen sich auch andere geeignete Körper anwenden und zwar ist, wie von anderer Seite bemerkt wurde, Schwefelkalium oder Schwefelnatrium vorzuziehen, weil das Schwefelkupfer in Schwefelwasserstoffammoniak nicht völlig unlöslich ist. Eine Farbe, die mehrmals versetzt worden ist, giebt schliesslich weniger gute Resultate, während ein einmaliger Zusatz die Intensität durchaus nicht vermindert; man thut daher gut, jedesmal eine dem Schwefelwasserstoffammoniak entsprechende Menge Weinsteinsäure zuzusetzen und zuletzt die Farbe mit frischer zu vermischen, die etwas mehr Anilin als gewöhnlich enthält.

Zum Drucken von Wolle mit Anilinschwarz empfiehlt E. G. P. Thomas¹⁾ folgendes Verfahren. Es wird die Wolle zuerst etwa eine Stunde lang in einem kochenden Bade von 1 Liter Wasser, 10 Grm. doppelt-chromsaurem Kali, 6 Grm. Kupfervitriol und 1 Grm. Schwefelsäure gebeizt, dann gewaschen und in ein Bad von oxalsaurem Anilin gebracht, welches etwa überschüssige Oxalsäure und ca. 40 Grm. oxalsaures Anilin pro Liter enthält. Die Wolle darf nicht eher in dieses Bad gebracht werden, bis dasselbe die Temperatur von 40° C. erreicht hat, und nach dem Einbringen der Wolle ist die Erwärmung fortzusetzen, aber nicht bis zum Sieden. Dasselbe Verfahren (dem von Persoz ähnlich — d. Jahresbericht p. 676 — wie ein Ei dem andern) lässt sich auch für Baumwolle anwenden.

Zum Färben und Drucken mit Anilinschwarz liess sich A. Paraf²⁾ folgendes Verfahren in Frankreich patentiren. Etwa 340 Grm. salpetersaures Anilin oder ein anderes Anilinsalz werden mit 135 Grm. Wasser und 45 Grm. Stärke unter gutem Umrühren erwärmt.

1) E. G. P. Thomas, *Technologiste* XXIX p. 635; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1534; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 438; *Polyt. Notizbl.* 1869 p. 64.

2) A. Paraf, *Monit. de la teinture* 1867 p. 275; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 164; *Polyt. Centr.* 1868 p. 922; *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 76.

Diese Mischung mischt man in der Kälte zu gleichen Theilen mit einem Gemisch von 500 Grm. Chromübersäure (chromsaures Chromoxydul) und 200 Grm. chlorsaurem Kali, welches letztere zuvor in $4\frac{1}{2}$ Liter eines Verdickungsmittels, z. B. Stärkekleister, gelöst worden ist. Mit dieser Farbe druckt man und oxydirt, bis die Nüance ganz dunkelgrün erscheint; zuletzt nimmt man durch die Lösung eines chromsauren Salzes. — Zum Färben mit Anilinschwarz nimmt man den Faserstoff durch die Lösung eines Chromsalzes, dann, ohne vorher zu waschen, durch eine alkalische Lösung und darauf durch eine Lösung von neutralem Kali oder Natron und wäscht. Zuletzt nimmt man die Zeuge durch die Lösung eines Anilinsalzes, das $2\frac{1}{2}$ Proc. eines chlorsauren Salzes enthält, windet aus, trocknet und verfärbt wie oben. Wir bemerken dazu, dass dieses Verfahren darauf beruht, dass auf der Faser unlösliches Chromsuperoxyd niedergeschlagen wird, welches unter Umwandlung von Chromsäure Sauerstoff abzugeben vermag.

Ueber die neueren Färbeverfahren und neuen Farbstoffe hat J. Persoz ¹⁾ einen eingehenden Bericht veröffentlicht. Ebenso auch P. Bolley ²⁾, (der ausgezeichnete Bericht bespricht das Türkischroth und zwar die Garn- und die Stofffärberei, die Bunt- oder Couleurfärberei, die Seidenfärberei, namentlich das Schwarzfärben etc.). A. Bulard ³⁾ beschreibt die Türkischrothfärberei.

Nach W. Liecke ⁴⁾ ist die unter dem Namen Perugummi in neuester Zeit als Verdickungsmittel für den Zeugdruck vorkommende Droge die gemahlene Peruwurzel (?), eine Wurzel von unbekannter Abstammung.

Der *Moniteur scientif.* ⁵⁾ bringt eine Geschichte der Zeugdruckerei in Mühlhausen (Elsass).

Ueber die Zeugdruckerei, wie sie auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 aufgetreten ist, haben eingehende Berichte veröffentlicht J. Persoz ⁶⁾, Ed. von Hein und C. Weiss ⁷⁾.

c) Tinte.

Eine unzerstörbare Tinte stellt man nach C. Puscher ⁸⁾

1) Rapports du Jury international; Paris 1868 VII p. 330 et 359.

2) Schweiz. Bericht über die internationale Ausstellung von 1867. Bern 1868 p. 210.

3) A. Bulard, Monit. scientif. 1868 p. 369.

4) W. Liecke, Mittheil. des hannov. Gewerbevereins 1868 p. 106; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 507.

5) Monit. scientif. 1868 p. 650, 681.

6) Rapports du Jury international. Paris 1868 VII p. 344.

7) Oesterreich. Ausstellungs-Bericht. Wien 1868 4. Lief. p. 338.

8) C. Puscher, Polyt. Centralbl. 1868 p. 1193.

dar durch Abreiben von 4 Grm. Anilinschwarz mit einer Mischung von 60 Tropfen Salzsäure und 24 Grm. Alkohol. Die erhaltene dunkelblaue Lösung wird mit einer heissen Lösung von 6 Grm. arabischem Gummi in 100 Grm. Wasser verdünnt.

Um Gallustinte von anderer schwarzer Tinte (mittelt Indig oder Anilinfarben) unterscheiden zu können, schlägt J. Nicklès¹⁾ mit Fluorwasserstoffsäure versetztes Fluorkalium vor, wodurch die Gallustinte erblasse, die anderen Tinten dagegen wol ihre Farbe verändern, aber gewöhnlich mit rother Farbe sichtbar bleiben.

d) Bleicherei.

Auf der Musterbleiche zu Sohlingen bei Uslar (Hannover) wird folgendes Bleichverfahren²⁾ angewendet.

A. *Leinenwaare*. Die Leinenwaare wird, nachdem jedes aufgelieferte Stück mit Litzen, resp. Vorenden versehen, in das Weich- oder Gährfass gebracht. Jede eingelegte Lage wird mit bis auf 35° R. erwärmtem reinem Flusswasser durchnetzt und mit Holzschuhen fest niedergetreten, damit das Wasser alle Theile gleichmässig durchdringt. Mit diesem Einlegen wird bis zur Füllung des Fasses fortgefahren. Hierauf wird das Fass mit Brettern zugelegt und werden diese mittelst eines Querriegels befestigt, welcher nicht nur durch eine Kette, sondern ausserdem auch durch gegen die obere Decke gestämmte Bäume niedergehalten wird. Die so in eine feste Lage gebrachten Leinen werden, bis zur vollständigen Deckung mit Wasser übergossen, der sauren Gährung überlassen, die nach 48 Stunden beendet ist. Nach dem Herausnehmen wird die Waare gleich zur Spülung gebracht, mittelst Durchlaufen durch 2 cannelirte hölzerne Cylinder ausgespült, und dann auf den Bleichfeldern ausgebreitet. Hier lässt man sie 2 bis 3 Tage lang liegen und begiesst sie, so oft sie trocken geworden, mit Wasser. Sie wird jetzt trocken aufgenommen und zur ersten Beuche gebracht.

Erste Beuche. Die Beuchgefässe, mit einem doppelten Boden versehen, sind tief in die Erde eingegrabene hölzerne Fässer und so placirt, dass die alkalische Lauge aus dem Kessel direct in dieselben aufgelassen werden kann und die durch die Waare gezogene Lauge aus dem zwischen dem ersten und zweiten Boden befindlichen Raume wieder in den Laugenkessel zum Erwärmen gepumpt werden kann.

1) J. Nicklès, Monit. scientif. 1868 p. 459.

2) Mittheilungen des hannov. Gewerbevereins 1867 p. 301; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 123; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 322; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 329; Polyt. Centralbl. 1868 p. 911.

Zur ersten Beuche bedient man sich einer Lauge, gewonnen durch Auflösung von 1 Pfd. calcinirter Soda von 90 Proc. auf 100 Pfd. reines Quellwasser; diese wird auch häufig ersetzt durch eine Aschenlauge von gleicher Stärke, oder auch durch eine Mischung von Aschen- und Sodalauge. Zum Beuchen wird die Waare hoch (köpflings) in dem Beuchfasse aufgestellt, jede Schicht mit erwärmtem Wasser genetzt, alsdann mit Holzschuhen niedergetreten und damit fortgefahren, bis das Fass gehörig angefüllt ist. Dann wird so viel Wasser in das Fass gelassen, bis die Waare vollständig damit bedeckt ist. — Jetzt beginnt das Beuchen. Eine Auflösung von Soda oder auch Aschenlauge, welche anfänglich bis auf 35° R. erwärmt sein muss, wird nach und nach der Waare zugesetzt, und zwar in der Menge, dass die Beuchlauge die oben bemerkte Stärke von 1 Proc. Soda erhält. Die inzwischen durchgelaufene Lauge wird nun aus dem Raume zwischen dem ersten und zweiten Boden des Beuchfasses wieder in den Kessel gepumpt, und daselbst 5° stärker erwärmt, als sie beim Ausgiessen hielt, sodann wieder aufgelassen und damit so lange fortgefahren, bis die Lauge beim Auflassen eine Hitze von 80° R. erreicht hat. Zu diesem Geschäft ist je nach der Grösse des Beuchfasses längere oder kürzere Zeit erforderlich. Hat die Lauge den bestimmten Grad der Wärme erreicht, so lässt man das Feuer unter dem Kessel langsam ausgehen, fährt aber mit Auf- und Abpumpen der Lauge so lange fort, bis das Feuer erloschen ist. Ist die Beuche so beendet und soll die Waare erst am anderen Morgen ausgelegt werden, so bleibt sie die Nacht hindurch mit bedeckter Lauge stehen; soll sie gleich ausgelegt werden, so wird die Lauge abgepumpt und so viel kaltes Wasser aufgelassen, bis die Waare kalt geworden und die braune Lauge daraus entfernt ist. Hiernach wird sie auf den Bleichplan gebracht, ausgebreitet und 2 — 3 Tage lang liegen gelassen. Nach dem Trockenwerden stets mit Wasser begossen, wird die Waare später möglichst trocken aufgenommen und zur Beuche gebracht. *Zweite Beuche.* Diese wird ganz wie die erste behandelt; sowol die Stärke der Laugen, der Hitzegrad der Beuche, das Durchpumpen mit kaltem Wasser, als auch das Auslegen der Waare auf dem Bleichplane während 2 — 3 Tage, sowie das Begiessen derselben nach dem Trockenwerden erfahren hierin eine Aenderung nicht. *Dritte Beuche.* Diese wird ebenfalls mit klarem Wasser übergossen, bis das Fass gefüllt ist, dann nach und nach eine Auflösung von Soda- oder Aschenlauge zugesetzt und zwar auf 140 Pfd. Wasser 1 Pfd. calcinirte Soda. Hitzegrad wie bei der ersten und zweiten Beuche. Nachdem dieser erlangt, wird so viel kaltes Wasser in das Fass gelassen, bis die Waare mit den Händen herausgenommen werden kann. Mit der noch anhängenden Lauge auf den Bleichplatz gebracht, wird sie 2 — 3 Tage unter häufigem Be-

giessen dort liegen gelassen und dann zur *Vierten Beuche* gebracht. Diese ist wie die dritte Beuche, mit dem Unterschied, dass auf 150 Pfd. Wasser 1 Pfd. Soda genommen wird. *Fünfte Beuche* wie vorher; 160 Pfd. Wasser 1 Pfd. Soda. *Sechste Beuche* wie vorhin; 170 Pfd. Wasser 1 Pfd. Soda. *Siebente Beuche* wie vorhin; 180 Pfd. Wasser 1 Pfd. Soda. *Achte Beuche* wie vorhin; 190 Pfd. Wasser 1 Pfd. Soda. *Erstes schwefelsaures Bad.* Die Waare wird vom Bleichplan nass aufgenommen, ausgespült und in ein schwefelsaures Bad von 1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 200 Gewichtstheile klares reines Wasser, gut durcheinander gemischt, stückweise locker eingelegt und gehörig untergetaucht 5—8 Stunden darin liegen gelassen. Gleich nach dem Herausnehmen wird die Waare in fließendem Wasser gut gespült, und nachdem das Wasser abgelaufen, der neunten Beuche übergeben. *Neunte Beuche* mit einer Auflösung von 1 Pfd. calcinirter Soda und $\frac{1}{4}$ Pfd. grüner Seife in 225 Pfd. Wasser von 35—65° Wärme und 2- bis 3tägiges Auslegen auf der Bleichwiese. Nachdem sie nass aufgenommen, gespült und das Wasser abgelaufen ist, wird die Waare in das erste Chlorbad gebracht. *Erstes Chlorbad.* Dieses wird durch eine Auflösung guten Chlorkalks in 600 Gewichtstheilen Wasser bereitet. Die Gewebe werden lose in feuchtem Zustand in steinerne Bütten gebracht und mit hölzernen Stäben gehörig untergetaucht, damit die Chlorkalkauflösung alle Theile gleichmässig durchdringen kann. In diesem Bade verbleibt die Waare 6 bis 8 Stunden. Dann herausgenommen, in fließendem Wasser gut ausgespült und zum Abfließen gebracht, wird sie in feuchtem Zustand dem zweiten schwefelsauren Bad übergeben. *Zweites schwefelsaures Bad* wird wie das erste gegeben. *Zehnte Beuche* mit einer Auflösung von $2\frac{1}{2}$ Pfd. weisser Talgkernseife und 1 Pfd. calcinirter Soda in 600 Pfd. Wasser von 36—60° Wärme, wornach die Waare unter gehörigem Begiessen mit Wasser 2 bis 3 Tage auf der Bleichwiese liegen gelassen, alsdann gespült und sortirt wird. Die zur halben Bleiche bestimmten Leinen sind nach diesem Verfahren zum grössten Theile fertig gebleicht, werden dann gestärkt oder gebläut und getrocknet. Die zur vollen und $\frac{3}{4}$ Bleiche bestimmte Waare kommt zum Seifen und zwar die aus Maschinengarn verfertigte unter die sogenannten englischen Rubbings; die aus Handgespinnst verfertigte aber unter die sogenannten deutschen Hobel. Die Waare wird so lange mit weisser, resp. brauner Seife geseift (gewaschen), bis die darin etwa befindlichen schwarzen oder gelben Streifen daraus entfernt sind. So behandelt kommt die Waare nun ohne weiteres Ausspülen mit der Seife imprägnirt in die *Elfte Beuche* mit einer Auflösung von 1 Pfd. calcinirter Soda in 350 Pfd. Wasser von 35—65° Wärme. Von hier aus wird die Leinenwaare auf die Bleichwiese gebracht, jedoch nicht ausgespannt, sondern in die Breite

gelegt, auch beständig nass erhalten; dann nach 2 Tagen und gehörigem Ausspülen gelangt sie wieder ins Chlorbad. *Zweites Chlorbad.* Wird in Allem wie das erste gereicht. *Drittes schwefelsaures Bad.* Wird ebenfalls ganz wie das vorangegangene gegeben. *Zwölfte Beuche* mit einer Auflösung von 1 Pfd. calcinirter Soda und $2\frac{1}{2}$ Pfd. weisser Talgkernseife in 600 Pfd. reinem Wasser von $35 - 55^{\circ}$ Wärme. Hierauf liegt die Waare 2 Tage, ohne ausgespannt zu sein, auf der Bleichwiese, unter beständigem Nasshalten. Nach dieser Operation wird die Waare gespült und sodann sortirt. Die guten und völlig ausgebleichten Stücke werden wieder durch die englischen Rabbings ge-seift (gewaschen) und kommen wie vorhin zur Beuche. *Dreizehnte Beuche.* Wird behandelt wie Beuche 11. Nachdem die Waare sodann eben so wie früher 2 Tage auf der Bleichwiese gelegen, wird sie wieder aufgenommen und gespült. Die bessern Stücke erhalten noch ein schwefelsaures Bad, wie das frühere, die schlechteren ein *Drittes Chlorbad* wie das zweite und ein *Viertes schwefelsaures Bad* wie das dritte, werden sodann nach vorher beschriebener Art gebeucht, ausgelegt, gespült, gestärkt, resp. geblaut und getrocknet; auf Verlangen auch gemangelt und appretirt.

B. *Baumwollgewebe und Baumwollgarne.* Die rohen Baumwollgewebe (Nessel) und Baumwollgarne werden zunächst durch Wasser gezogen, damit sie gleichmässig durchnässt werden, und darnach in die Beuche gebracht. *Erste Beuche.* Besteht in einer Auflösung von 1 Pfd. calcinirter Soda in 170 Pfd. reinem Wasser. Nachdem die Baumwollgewebe, wie die Leinenwaare, hoch (köpfings) in dem Beuchfasse aufgestellt und ebenso niedergetreten worden, auch damit schichtweise fortgefahren worden, bis das Fass gefüllt ist, wird die Lauge, welche bis zu 35° erwärmt sein muss, aufgelassen und damit fortgefahren, bis dieselbe eine Hitze von 80° erreicht hat. Ist dieser Grad erreicht, so wird kaltes Wasser aufgelassen, damit die Waare herausgenommen werden kann, dann die Waare zur Spüle gebracht, tüchtig ausgespült und nach dem Abfließen ins Chlorbad befördert. *Erstes Chlorbad.* Besteht aus 1 Pfd. aufgelöstem gutem Chlorkalk in 125 Pfd. Wasser. In dieses Bad wird die Waare lose eingelegt und mit hölzernen Stäben niedergedrückt. Nachdem sie 6 bis 8 Stunden darin, gehörig untergetaucht, gelegen, wird die Waare herausgenommen und zur Spüle gebracht, tüchtig ausgespült und nach dem Abfließen in das *Erste schwefelsaure Bad* gebracht. Dieses besteht aus 1 Pfd. Schwefelsäure auf 200 Pfd. Wasser, gut durcheinander gemischt. Die Waare wird stückweise locker hineingelegt und nach 4 — 6 Stunden wieder herausgenommen, dann gut gespült und nach dem Abfließen in die *Zweite Beuche* gebracht. Diese besteht in einer Auflösung von $\frac{1}{2}$ Pfd. Talgkernseife und 1 Pfd. calcinirter Soda auf 400 Pfd. Wasser. Mit

einem Wärmegrad von 35° R. anfangend, endet sie mit 55° Hitze. Nach gehöriger Abkühlung wird die Waare herausgenommen, gut gespült und dann in das *Zweite Chlorbad* gebracht. In diesem Bad, welches ebenso wie das erste hergestellt ist, bleibt die Waare wiederum 6 — 8 Stunden lang liegen, wird dann herausgenommen und in das *Zweite schwefelsaure Bad* gelegt, welches ebenso wie das erste hergestellt ist. Nach 4 — 6 Stunden wieder herausgenommen, wird die Waare wieder gehörig gespült und kommt dann nach dem Abfließen des Wassers in die *Dritte Beuche*, die ebenso wie die zweite hergestellt wird. Nach Beendigung dieser Beuche wird die Waare wieder gespült. Jetzt, im Allgemeinen zwar fertig gebleicht, werden die darunter etwa sich befindenden schwereren und fest gearbeiteten Stücke, insoweit sie die volle Weisse noch nicht angenommen haben, in ein *Drittes Chlor- und schwefelsaures Bad* gegeben, welche Bäder der Beschaffenheit der Waare angemessen hergestellt werden. Die Dauer des Bades richtet sich dann ebenfalls nach Bedürfniss; nur bleibt das Sauerbad in seiner Einrichtung dem erstern gleich. Endlich wird die Waare in die *Vierte Beuche* gebracht und ganz so behandelt wie in der zweiten. Nach dem Fertigwerden wird die Waare gut gespült, je nach Bedürfniss gestärkt, getrocknet und schliesslich auf Erfordern auch gemangelt.

A. Spirk¹⁾ macht Mittheilungen über die neuere Ausübung des Bleichverfahrens für Baumwollgewebe in den Kattundruckereien.

Berjot²⁾ hat einen Apparat zum Laugen im Vacuum construiert, der im Jahre 1867 auf der Pariser Ausstellung Anerkennung sich erwarb. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung.

Aimé Boutarel³⁾ vergleicht die Bleichprocesse Frankreichs mit denen anderer Länder und anerkennt die mächtigen Fortschritte in letzteren. „Néanmoins — schliesst der Reporter — *la France marche toujours au premier rang*“⁴⁾.

L i t e r a t u r .

- 1) M. P. Schützenberger, die Farbstoffe mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei u. Drucke-

1) A. Spirk, Dingl. Journ. CXC p. 66; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 174.

2) Berjot, Génie industriel 1867 Nov. p. 243; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 137.

3) Rapports du Jury international. Paris 1868 VIII p. 321.

4) Entsprechend dem von Adolph Wurtz ausgesprochenen Satze: „*La chimie est une science française*“. Vergl. Histoire des doctrines chimiques, Paris 1868 p. II.

rei. Autorisirte deutsche Uebersetzung von Dr. Hermann Schröder. Berlin 1868. Louis Gerschel.

Schützenberger's Musterwerk, welches Jahresbericht 1866 p. 599 bereits eingehend besprochen wurde, erscheint nun in trefflicher deutscher Bearbeitung.

- 2) P. A. Bolley, Altes und Neues aus Farbenchemie und Färberei. Berlin 1868. C. G. Lüderitz'sche Verlagsbuchhandlung (A. Charisius).

In der vorliegenden Broschüre, einen Theil der Sammlung gemeinverständlicher Vorträge, herausgegeben von R. Virchow und Fr. v. Holtzendorff bildend, giebt der Verf. eine populär gehaltene Schilderung des dermaligen Standpunktes der Theerfarbenbereitung.

- 8) Reimann, On Aniline and its Derivatives. A Treatise upon the Manufacture of Aniline and Aniline Colours. London 1868. Longmans, Green and Co.

Reimann's in Deutschland vortheilhaft bekanntes Buch über Anilin (vergl. Jahresbericht 1866 p. 583) erscheint hier in einer vervollständigten und von W. Crookes revidirten englischen Ausgabe, die um so beachtenswerther erscheint, als ihr der Bericht von A. W. Hofmann, G. de Laire und Ch. Girard über die Theerfarben auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 einverleibt ist.

- 4) Berichte über die Allgemeine Ausstellung zu Paris im Jahre 1867. Berlin 1868.

In dem 5. Heft des norddeutschen Berichtes (p. 342) giebt Kunheim einen gedrängten Bericht über die Kohlentheerprodukte.

- 5) Rapports du Jury international. Paris 1868.

In dem VII. Bande der Juryberichte befinden sich ausführliche Schilderungen der Theerfarbenindustrie und zwar von Balard (p. 212—222) und von A. W. Hofmann, G. de Laire und Ch. Girard (p. 223—304). Letzterer Bericht ist auch abgedruckt im *Moniteur scientifique* 1868 p. 226 u. 353 u. ausserdem in Reimann's oben erwähntem Buche.

- 6) Dictionnaire de chimie pure et appliquée par Ad. Wurtz. Paris 1868.

In der 2., 3. u. 4. Lieferung des epochemachenden Werkes von A. Wurtz ist (p. 307—329) eine eingehende von Ch. Lauth verfasste Darstellung des heutigen Standpunktes der Anilinindustrie, einschliesslich der Benzolbereitung (p. 527—544) enthalten.

- 7) L. Fürsteder, Beobachtungen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Industrie und des gewerblichen Unterrichtes, Wien 1868.

In diesem Buche giebt Carl Zulkowsky (Assistent der chem. Technologie am Wiener Polytechnikum) eine eingehende und vortrefflich geschriebene Schilderung (von p. 55—120) der Produkte der Theerindustrie auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867. Mit dem nämlichen Gegenstande beschäftigt sich auch Hugo Ritter von Perger (p. 195—203).

Papierfabrikation.

Der Holländer ist die wichtigste Arbeitsmaschine bei der Papierfabrikation, und von seiner Construction hängt zum Theil sowohl das Quantum als auch in gewissem Grade die Qualität des gefertigten Papiers ab. Mit Recht hat man daher dieser Maschine eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet und sie fortdauernd zu verbessern gesucht. Eine solche verbesserte Form des Holländers bezweckt die patentirte Construction der Maschinenfabrikanten Miller und Herbert in Edinburgh, von welcher im Folgenden ¹⁾ einige Details gegeben werden sollen.

Ursprünglich baute man das Holländergefäss aus Holz; doch da dies gar zu sehr dem Verfaulen ausgesetzt ist, so liessen sich einzelne Fabrikanten ihre Holländer aus Sandstein herstellen. Als das beste Material zu diesem Zwecke ist aber jetzt längst das Gusseisen erkannt worden; zunächst stellte man nur die äusseren Gefässwände aus Gusseisen dar, welche aus einzelnen Stücken zusammengeschraut wurden, liess dagegen den Boden mit dem Kropf und der Zwischenwand aus Holz bestehen und hatte nach einer Reihe von Jahren immer nur diese letzteren Theile zu erneuern nothwendig. In neuester Zeit jedoch stellt man den ganzen Holländertrog in allen seinen Theilen aus einem einzigen Gusstücke dar, und dies ist natürlich das Allerzweckmässigste und Einfachste. So auch der Miller und Herbert'sche Holländer; doch zeichnet sich derselbe dabei noch durch seine besondere Grösse aus. Im Allgemeinen ist man von der früher üblichen kleinen Form der Holländer, zu 100 Pfd. Papierstoff Inhalt, ganz zurückgekommen und baut dieselben jetzt meist zu 150 bis 200 Pfd. Inhalt. Der neue Holländer von Miller und Herbert ist 13 Fuss (3,96 Meter) englisch lang, $6\frac{1}{2}$ Fuss (1,89 Meter) breit und circa 2 Fuss (0,61 Meter) tief; er fasst somit 250 bis 300 Pfd. Stoff; die Walze hat einen Durchmesser von 4 Fuss (1,22 Meter). Eine sehr empfehlenswerthe Eigenschaft dieses Holländergefässes, welche übrigens auch die von James Bertram u. Sohn in Edinburgh gebauten an sich haben, ist u. A. noch die, dass der Rand oder Bord des Holländers nicht, wie bei den alten Constructionen, in einer Horizontalen liegt, sondern, entsprechend dem Ansteigen des Bodens im Kropfe, in einer gewissen Spirallinie ansteigt. Die Bordhöhe des Holländers vor der Walze ist nämlich 23 Zoll (585 Millim.) und hinter der Walze 28 Zoll (710 Millim.). Dies hat den grossen Vortheil, dass das Gefäss viel

1) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 p. 199; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 102; Polyt. Centralbl. 1868 p. 875.

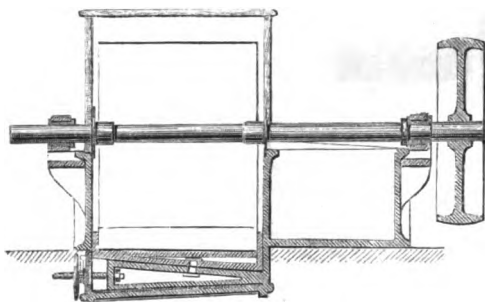
schwieriger überlaufen kann und, wenn im Gange, immer an allen Stellen gleich voll erscheint, da ja der langsam rotirende Stoff hinter der Walze, wo er von derselben über den Kropf herauf geschleudert wird, immer 4 bis 5 Zoll (110 bis 125 Millimeter) höher steht, als vor der Walze. Giesst man in einen Holländer von der gewöhnlichen Form die Bleichflüssigkeit oder den Harzleim und den Alaun, so läuft er leicht hinter der Walze über, während vor derselben noch eine Handbreit Bord übrig ist. Diesen Uebelstand vermeidet der beschriebene Holländer sehr geschickt, indem eben der Bord dem Niveau des langsam rotirenden dicken Stoffes sich an jedem Punkte anpasst.

Doch dies nur beiläufig. Der patentirte Theil des Miller und Herbert'schen Holländers bezieht sich auf die Art und Weise, wie die Walze und das Grundwerk einander genähert werden. Bekanntlich müssen bei fortschreitender Arbeit beide genannte Theile allmählig einander immer näher gebracht werden, entsprechend den immer kürzer werdenden Fasern. Zu diesem Zwecke ist die Walze gewöhnlich so eingerichtet, dass man sie beliebig mittelst einer Schraube und eines Hebels während des Ganges heben und senken kann. Früher geschah dies Heben nur sehr unvollkommen von einer Seite, wodurch der Abstand zwischen den Grundwerk- und Walzenmessern sich nicht gleichförmig änderte, sondern auf der Seite, wo gehoben wurde, immer grösser war, als an der anderen Seite. Jetzt hat man bessere Vorrichtungen, mit welchen die Walze parallel mit ihrer Axe, also an beiden Enden ganz gleichmässig sich heben und senken lässt, was schon eine sehr bedeutende Verbesserung ist. Der uns vorliegende Holländer hat nun die Eigenthümlichkeit, dass die Walze ein für allemal in ihren Lagen unverändert fest liegt, dagegen das Grundwerk beweglich ist, welches sonst immer fest liegt. Wie aus Fig. 40 leicht zu ersehen ist, wird dies durch eine keilförmige Unterlage bewirkt, welche durch eine Schraube unter dem an seiner Bodenfläche ebenfalls keilförmig gestalteten Grundwerkskasten nach vor- oder rückwärts gezogen werden kann, und damit ist ein mit der Axe der Walze paralleles Heben oder Senken des Grundwerkes erreicht. Diese Einrichtung empfiehlt sich entschieden durch ihre Einfachheit, und es ist dadurch möglich, den Holländer erheblich billiger herzustellen.

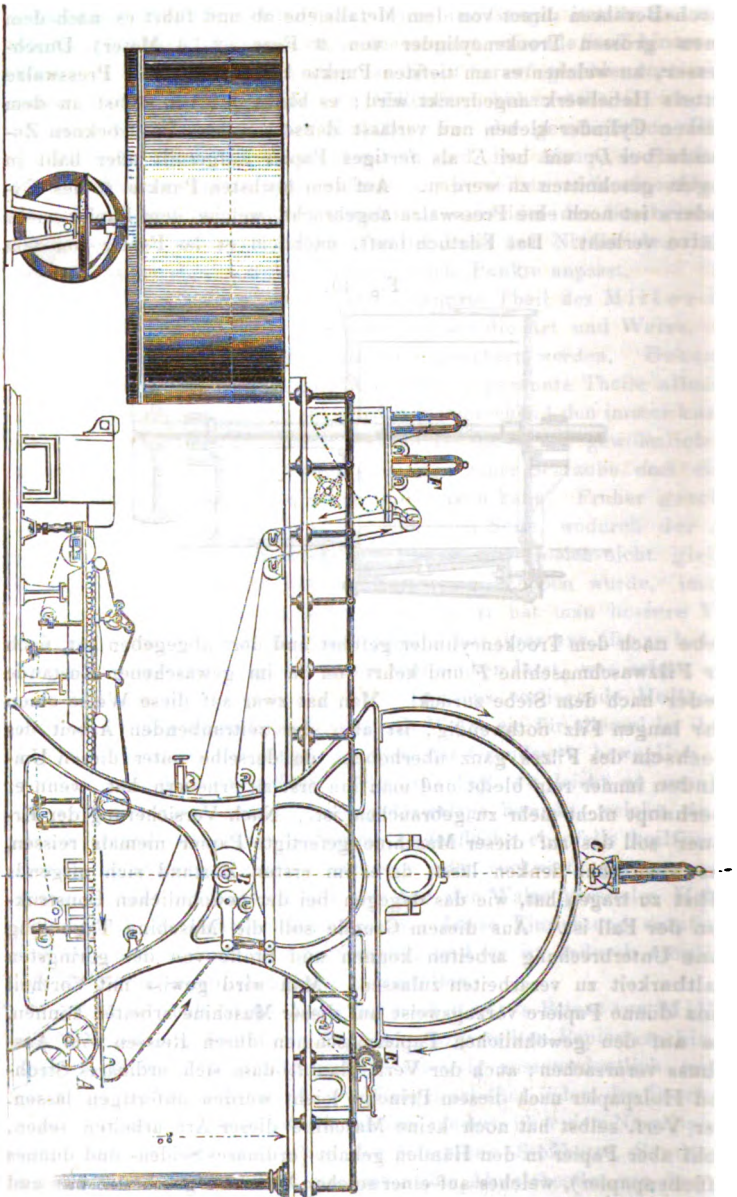
Sehr originell ist die Form der nach Batt's Patent von Miller und Herbert gebauten, in Fig. 41 dargestellten Papiermaschinen. Eine solche Maschine nimmt verhältnissmässig ausserordentlich wenig Raum ein, da sie eigentlich in zwei Etagen arbeitet, indem der Trockenapparat nicht, wie bisher üblich, hinter, sondern über dem Nassapparat sich befindet. Der erste Theil der Maschine: Stoffbütte, Sandfang, Knotenmaschine, Metalltuch etc., hat nichts Abweichendes von der gewöhnlichen Konstruktion. Nun nimmt aber der Nassfilz A das Papier

durch Berühren direct von dem Metallsiebe ab und führt es nach dem einen grossen Trockencylinder von 9 Fuss (2,74 Meter) Durchmesser, an welchen es am tiefsten Punkte bei *B* von einer Presswalze mittels Hebelwerk angedrückt wird; es bleibt nun von selbst an dem heissen Cylinder kleben und verlässt denselben erst im trocknen Zustande bei *D*, um bei *E* als fertiges Papier aufgerollt oder bald in Bogen geschnitten zu werden. Auf dem höchsten Punkte *C* des Cylinders ist noch eine Presswalze angebracht, welche dem Papier mehr Glätte verleiht. Das Filztuch läuft, nachdem es das Papier von dem

Fig. 40.



Siebe nach dem Trockencylinder geführt und dort abgegeben hat, nach der Filzwaschmaschine *F* und kehrt von da im gewaschenen Zustande wieder nach dem Siebe zurück. Man hat zwar auf diese Weise einen sehr langen Filz nothwendig, ist aber der zeitraubenden Arbeit des Wechsels des Filzes ganz überhoben, da derselbe unter diesen Umständen immer rein bleibt und man ihn erst zu erneuern hat, wenn er überhaupt nicht mehr zu gebrauchen ist. Nach Versicherung der Erbauer soll das auf dieser Maschine gefertigte Papier niemals reissen, was sich wohl denken lässt, da es im ersten Zustand sich nirgends selbst zu tragen hat, wie das dagegen bei der gewöhnlichen Konstruktion der Fall ist. Aus diesem Grunde soll die Maschine Tage lang ohne Unterbrechung arbeiten können und Stoffe von der geringsten Haltbarkeit zu verarbeiten zulassen. Man wird gewiss mit Vortheil ganz dünne Papiere vorzugsweise auf dieser Maschine arbeiten können, die auf den gewöhnlichen Papiermaschinen durch Reissen viel Ausschuss verursachen; auch der Verf. glaubt, dass sich ordinäres Stroh- und Holzpapier nach diesem Principe leicht werden anfertigen lassen. Der Verf. selbst hat noch keine Maschine dieser Art arbeiten sehen, wohl aber Papier in den Händen gehabt (ordinäres Seiden- und dünnes Affichenpapier), welches auf einer solchen Maschine gearbeitet war und nichts zu wünschen übrig liess.



J. R. Crompton¹⁾ brachte Verbesserungen an der Holländerwalze an. Die vorliegende Verbesserung, durch welche das Schleifen oder Auswechseln der Schneidkanten an der Holländerwalze und am Grundwerk entbehrlich gemacht wird, besteht in der Anwendung einer Reihe stellbarer Stahlblätter, welche durchgängig von gleicher oder ziemlich gleicher Dicke sind, so dass die wirkliche Schneidkante bei der Abnutzung der Messer nahezu gleichförmig bleibt. Diese stellbaren Stahlblätter sitzen an Rippen, die am Umfang der Walze befestigt sind; sie haben zu diesem Zwecke an ihrer Innenfläche eine Nase, welche in eine der an den Rippen angebrachten Kerben eingelegt wird. In den Zwischenraum zwischen den einzelnen Stahlblättern werden hölzerne Keile eingefügt, die durch zwei an beiden Enden der Walze angebrachte und in ringförmige Nuthen eingreifende Ringe festgehalten werden. Diese Ringe, welche der leichteren Stellbarkeit wegen aus einzelnen Stücken zusammengesetzt sind, sind entweder im Querschnitt schwalbenschwanzförmig gestaltet, um die Keile und Stahlblätter in ihrer Lage zu erhalten, oder sie sind innen mit Zähnen versehen, welche in entsprechende Kerben in den Enden der

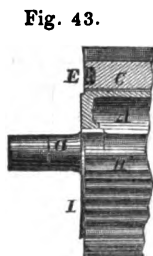
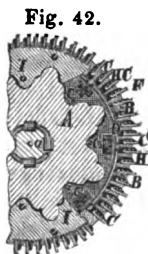


Fig. 44.



Keile und der Rippen eingreifen. In ähnlicher Weise kann auch das Grundwerk eingerichtet werden. Fig. 42 zeigt die Vorderansicht und zum Theil den Durchschnitt einer der vorliegenden Erfindung gemäss construirten Holländerwalze, Fig. 43 die Vorderansicht und zum Theil den vertikalen Längendurchschnitt derselben und Fig. 44 ein Stahlblatt mit Rippe in wirklicher Grösse.

A ist das auf die Welle a aufgekeilte Walzengerippe, an dessen Umfang eine Anzahl über die ganze Länge reichende Vorsprünge B angebracht sind. Zwischen diese Vorsprünge kommt eine Anzahl Stahlblätter F mit je einer zugehörigen Unterstützungsrippe G aus Stahl, Eisen oder Messing zu liegen. Die Stahlblätter werden durch

1) J. R. Crompton, Practical Mech. Journ. 1867 Dec. p. 264; Polyt. Centralbl. 1868 p. 818.

Holzkeile *H* in geeigneter Entfernung von einander gehalten, und in die Mitte zwischen je zwei Vorsprünge *B* kommt ein Eisenkeil *C*. Der Eisenkeil, die Holzkeile, die Stahlblätter und die Unterstützungsrippe zusammen füllen gerade den Raum zwischen je zwei Vorsprüngen aus. An beiden Enden der Walze befinden sich Nuthen zur Aufnahme der Ringe *D*, und auch in den Enden der eisernen Keile *C* sind Nuthen angebracht, in welche die Ringe passen. Die Ringe sind an den Stellen, an welchen sie die Keile *C* durchschneiden, mit Schraubenbolzen *E* versehen, durch welche die Keile gegen die Mitte der Walze hin angezogen werden. Durch dieses Anziehen der Keile *C* werden die sämtlichen Stahlblätter mit ihren Rippen und Holzkeilen dicht und fest zwischen den Vorsprüngen *B* am Umfang der Walze eingespannt.

Damit das im Holländer zu bearbeitende Papierzeug nicht in die Nuthen, mit welchen die Walze behufs der Aufnahme der Ringe versehen werden muss, eindringen kann, ist zweckmässig, diese Theile der Walze mit Segmentplatten *I* aus Messing zu überdecken, die man an dem massiven Theile der Walze festschraubt. Diese Platten wirken zugleich dem durch die Centrifugalkraft hervorgerufenen Bestreben der Stahlblätter und der mit denselben verbundenen Theile, nach aussen zu fliegen, entgegen. Zu diesem Zwecke sind auch die Platten mit einer inwendig vorspringenden Rippe, welche in eine in die Enden der Stahlblätter, der Unterstützungsrippen und der Holzkeile eingedrehte Nuth passt, versehen. Wie aus den Zeichnungen zu ersehen ist, ragen die Stahlblätter ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll über die Unterstützungsrippen hinaus, und wenn die Stahlblätter bis an den Rand der Rippen abgenutzt sind, so können sie um denselben Betrag vorgerückt werden. Zu diesem Zwecke hat die Vorderfläche der Unterstützungsrippe eine Anzahl Kerben (Fig. 43) und die Stahlblätter haben unten eine entsprechend gestaltete Nase, welche zuerst in die innerste Kerbe der Unterstützungsrippe und dann, der fortschreitenden Abnutzung entsprechend, nach einander in die übrigen Kerben eingelegt wird. Dabei geschieht die Verlegung der Stahlblätter in folgender Weise: Man macht durch Abschrauben der Messingplatten *I* zuerst die Schraubenbolzen *E* zugänglich, hebt durch Lösen dieser Schraubenbolzen die eisernen Keile *C* aus und macht dadurch die Stahlblätter, Unterstützungsrippen und Holzkeile frei. Nun hebt man die Stahlblätter in die nächst äussere Kerbe, zieht die Keile wieder an und macht durch Aufschrauben der Messingplatten das Ganze zum neuen Gebrauch fertig. Dieser Vorgang wiederholt sich jedes Mal, wenn die Stahlblätter bis an den Rand der Rippe abgenutzt sind. Da die Stahlblätter bei Anwendung der vorbeschriebenen Construction nicht zugescharft sind, so behalten sie stets eine gleichförmige Schneidkante,

die durch geeignete Wahl der Dicke der Blätter der Beschaffenheit des zu bearbeitenden Papierzeugs möglichst angepasst werden muss. Ein wesentlicher Vorzug der neuen Konstruktion liegt in der Leichtigkeit, mit welcher die Stahlblätter aus der Walze heraus genommen werden können. Da ferner die Stahlblätter sich um nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Zoll abnutzen können, so variirt der Walzendurchmesser um nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll, wodurch die Zwischenräume zwischen den Stahlblättern zum Einziehen des Materials und zur Unterhaltung der Cirkulation ziemlich gleichmässig erhalten werden. Die Anordnung bedingt somit Ersparniss an Zeit, an Material und an Betriebskraft.

Bei Versuchen über das Bleichen von Holzzeug hat Orioli¹⁾ gefunden, dass Chlorkalk, wenn er nicht in übergrosser Menge angewendet wird, Neigung hat, das Holzzeug zu färben, dass alle starke Säuren ohne Ausnahme bewirken, dass das Zeug sich an der Sonne oder mit der Zeit bei Gegenwart von Feuchtigkeit roth färbt, endlich, dass die geringsten Spuren Eisen in sehr kurzer Zeit eine schwarze Färbung des Zuges hervorbringen. Nach Orioli lassen sich nun alle diese Uebelstände vermeiden, wenn man 100 Pfd. Holzzeug mit $\frac{4}{3}$ Pfd. Oxalsäure und 2 Pfd. ganz eisenfreier schwefelsaurer Thonerde behandelt. Die Oxalsäure wirkt energisch bleichend auf die vegetabilischen Farbstoffe, während die schwefelsaure Thonerde zwar an sich nicht bleicht, aber mit dem Farbstoff des Holzes einen fast farblosen Lack bildet.

Debié u. Granger²⁾ wenden zum Umrühren des Papierzeugs in der Bütte comprimirt Luft an.

Künstlicher schwefelsaurer Kalk kommt nach G. Lunge³⁾ unter dem Namen *Pearl hardening* als mineralisches Lumpensurrogat im englischen Handel vor⁴⁾.

A. W. Schultz⁵⁾ hat über die Festigkeit des Papiers Versuche angestellt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass die leinene Faser ein festeres Papier giebt als baumwollene, dass ungebleichter Stoff dem Papier mehr Festigkeit verleiht, als durch die Bleiche schon angegriffener, dass ein Papier mit viel Thonerdegehalt nicht so fest sein kann als Papier ohne Thonerde u. s. w.; wie gross aber der Einfluss

1) Orioli, Monit. scientif. 1868 p. 1054; Polyt. Notizbl. 1869 p. 48; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 8.

2) Debié u. Granger, Annal. du Génie civil 1868 Juillet p. 534; Dingl. Journ. CXG p. 169.

3) Dieser Jahresbericht p. 442.

4) Jahresbericht 1861 p. 609; 1862 p. 622.

5) A. W. Schultz, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1868 XII p. 317; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 339; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 284.

dieser verschiedenen Factoren ist, darüber existirten bis jetzt nur wenige Versuche. Es wird zwar überhaupt das Papier in der Regel nicht allein auf die absolute Festigkeit in Anspruch genommen, vielmehr beziehen sich die Anforderungen, die der Fabrikant an ein festes Papier stellt, auf eine aus absoluter, relativer etc. zusammengesetzte Festigkeit. Da aber die absolute Festigkeit doch stets ein Theil derselben ist, das Papier auch in einzelnen Fällen, z. B. bei den in der Telegraphie zur Anwendung kommenden Morse-Rollen, allein auf absolute Festigkeit in Anspruch genommen wird, so ist eine nähere Kenntniss derselben, besonders der Einfluss der verschiedenen Rohmaterialien und Darstellungsweisen auf dieselbe gleichwol von grossem Interesse. Versuche in dieser Richtung hat nun der Verf. angestellt. Was zunächst den Unterschied zwischen geschöpftem und mit der Maschine gefertigtem Papier betrifft, so geschieht die Verfilzung der einzelnen Fasern bei dem geschöpften Papier nach allen Richtungen hin ganz gleichmässig, es ist also auch natürlich, dass ein geschöpftes Papier nach allen Richtungen hin gleiche Festigkeit hat. Nicht so ist es mit dem auf der Maschine gefertigten Papier. Hierbei lassen sich besonders zwei Richtungen unterscheiden: die Längsrichtung, nach welcher sich das Papier ausdehnt, und die Querrichtung, in welcher es zusammenschrumpft. Wenn schon dieser Unterschied auch auf eine verschiedene Festigkeit des Papiers nach diesen beiden Richtungen hin schliessen lässt, so ergibt sich das noch viel mehr aus folgender Betrachtung. Wenn eine durch Verfilzung kleiner Fasern entstandene Masse, wie das Papier, in irgend einem Punkt zerreisst, so muss dabei erstens die Adhäsion der in dem zerrissenen Querschnitte parallel zum Riss nebeneinander liegenden Fasern und zweitens die Cohäsion der normal zum Riss liegenden Fasern, von welchen ja jede einzelne zerrissen oder doch ihrer ganzen Länge nach aus den übrigen Fasern herausgezogen werden muss, überwunden werden. Von diesen beiden zu überwindenden Kräften ist entschieden die letztere die stärkere und jedes Papier müsste nach der Richtung hin, in welcher die meisten Fasern ihrer Länge nach liegen, die grösste absolute Festigkeit haben, was die Versuche auch bestätigten. Setzt man das Gewicht, bei welchem ein in der Längsrichtung genommener Papierstreifen von 1 Zoll Breite zerriss, gleich 18,20 Pfd., dagegen das Gewicht, bei welchem ein gleich breiter, nach der Querrichtung genommener Streifen zerriss, gleich 12,04 Pfd. Bei grauem Packpapier, 9,5 Grm. pro Quadratfuss schwer und 18,7 Proc. Asche beim Verbrennen hinterlassend, waren die betr. Zerreiessungsgewichte resp. 28,2 und 21,3 Pfd.; bei Schrenzpapier, zum grössten Theil aus wollenen Fasern bestehend, 15,5 Grm. pro Quadratfuss schwer und 1,8 Proc. Asche beim Verbrennen hinterlassend, resp. 13,2 und 9,3 Pfd.; bei

Papier aus reinem Holzstoff, 6,0 Grm. pro Quadratfuss schwer und 0,2 Proc. Asche beim Verbrennen hinterlassend, resp. 23,4 und 16,3 Pfd. Das Verhältniss der Festigkeit der Längsrichtung zu der der Querrichtung war also durchschnittlich 3 : 2.

Was den Einfluss des Glättens oder Satinirens auf die absolute Festigkeit des Papiers anbelangt, so hängt derselbe ab von dem Widerstande, welchen die Papierfaser gegen das Zerdrücken leistet, denn auf diese Art von Festigkeit wird ja das Papier beim Glätten in Anspruch genommen. So lange der Druck dabei nicht so gross ist, dass die Elasticitätsgrenze der einzelnen Fasern überschritten wird, werden die letzteren nur näher an einander gedrückt, ihre Adhäsion wird grösser und somit auch ihre absolute Festigkeit, wenn auch, eben der Vergrösserung der Adhäsion entsprechend, nicht bedeutend. Ein Papier (fein Druck-), ohne Zusatz von Holzmasse gefertigt, 3,8 Grm. pro Quadratfuss schwer, beim Verbrennen 6,47 Proc. Asche hinterlassend, ergab :

	Festigkeit der Längsrichtung	Festigkeit der Querrichtung
ungeglättet	13,6 Pfd.	8,6 Pfd.
einmal geglättet	13,7 "	8,6 "
zweimal geglättet	14,7 "	9,1 "

Bei einem andern Papier (fein Schreib-), ebenfalls ohne Holz- und auch ohne Thonerdezusatz, 5,3 Grm. pro Quadratfuss schwer, ergab sich :

	Festigkeit der Längsrichtung	Festigkeit der Querrichtung
ungeglättet . .	20,5 Pfd.	14,5 Pfd.
geglättet . . .	22,0 "	15,4 "

Die Holzfaser scheint dagegen nicht grossen Widerstand gegen das Zerdrücken leisten zu können; die Elasticitätsgrenze wird dabei schon bei verhältnissmässig geringem Druck überschritten und dadurch die Faser selbst so angegriffen, dass auch die absolute Festigkeit des daraus gefertigten Papiers, trotz der vergrösserten Adhäsion, eine geringere wird. Das schon oben erwähnte Papier aus reinem Holz, bei welchem ungeglättet die Längsfestigkeit = 23,4 Pfd., die Querfestigkeit = 16,3 Pfd. war, ergab hierfür, nachdem es geglättet war, nur ungefähr die Hälfte obiger Werthe, nämlich resp. 12,8 und 8,4 Pfd. Bei einem Conceptpapier, zu dessen Masse ein Holzzusatz von $33\frac{1}{3}$ Proc. genommen war, das 5,9 Grm. pro Quadratfuss schwer war und 7,1 Proc. Asche beim Verbrennen hinterliess, war ungeglättet die Längsfestigkeit 24,7 Pfd., die Querfestigkeit 15,8 Pfd.; geglättet die erstere 20,0 Pfd., die zweite 14,1 Pfd. So gross also auch die

absolute Festigkeit des Papiers aus Holzstoff ist, so eignet sich doch der letztere nicht zur Fabrikation von Papieren, welche stark geglättet werden müssen oder welche sonst einen starken Druck auszuhalten haben. — Was schliesslich noch den Einfluss des Thonerdegehaltes eines Papiers auf dessen absolute Festigkeit anlangt, so wurden zwei Versuche mit Papieren angestellt, welche sich nur durch ihren Gehalt an Thonerde von einander unterschieden. Bei dem einen, einem Druckpapier von 4,7 Grm. pro Quadratfuss Gewicht, das beim Verbrennen 6 Proc. Asche hinterliess, war die Längsfestigkeit 16,8 Pfd., die Querfestigkeit 12,5 Pfd.; dagegen ergab dasselbe Papier, als es nur mit etwas mehr Thonerdezusatz angefertigt war, so dass es beim Verbrennen 10 Proc. Asche hinterliess, resp. 15,8 und 10,7 Pfd. Das zweite war ein Conceptpapier von 5,3 Grm. Gewicht pro Quadratfuss und mit einem Holzzusatz von $33\frac{1}{3}$ Proc. Bei demselben war ungeglättet 5,7 Proc. Aschenrückstand, die Längsfestigkeit 20,2, die Querfestigkeit 14,3 Pfd.; dagegen geglättet bei 7,6 Proc. Aschenrückstand die erstere 12,1, die zweite 11,9 Pfd.

Das zuerst von Richter (in Paris) fabricirte Perlmutter- oder Eisapapier (*Papier de nacre*), dessen Herstellungsmethode von C. Puscher¹⁾ und von G. Merz²⁾ mitgetheilt wurde, hat, obwohl es giftigen Bleizucker enthält, durch sein schönes Aeussere Eingang in der Industrie gefunden und namentlich werden jetzt Visitenkarten daraus gefertigt, welche in den Händen von Kindern, da der Bleizucker bekanntlich süss schmeckt, leicht Veranlassung zu gefährlichen Erkrankungen geben können. Um diese Papiere weniger gefährlich und haltbarer an der Luft zu machen, hat der Fabrikant Conrad Müller in Nürnberg dieselben mit einem Lack nach Puscher's Angabe überzogen. Allein sollte dabei der schöne Seidenglanz dieser Papiere nicht verloren gehen, so musste die Bleizuckerlösung sehr dick aufgetragen werden; dadurch wurden die Papiere aber sehr spröde und die Krystalle bröckelten sich beim Biegen desselben ab; hierdurch war die Gefährlichkeit solchen Papiers als Kinderspielzeug nicht beseitigt. Es ist nun Puscher³⁾ gelungen, ein anderes unschädliches Salz dem Bleizucker zu substituiren, welches die ausgedehnteste Verwendung dieses prächtigen Papiers zulässt. Man löst 6 Loth Bittersalz (Magnesia-sulfat) in 6 Loth Wasser und 6 Loth Dextringummischleim, dem noch 1 Quentchen Glycerin zugefügt ist, durch einmaliges Aufkochen auf,

1) Jahresbericht 1867 p. 660.

2) Jahresbericht 1867 p. 661.

3) C. Puscher, Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 258; Polyt. Centralbl. 1868 p. 634; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 82.

entfernt die klare Lösung sofort vom Feuer und lässt sie etwas erkalten. Nun bestreicht man mit derselben mittelst eines Haarpinsels vorher mit dünner Leim- oder Gelatinelösung überzogene trockene Papiere ganz gleichmässig, so dass der Ueberzug einem glänzenden Lackanstrich gleicht und breitet dieselben in einem warmen Zimmer auf einer Tischplatte aus. Nach 10—15 Minuten sind die Papiere mit einer schönen gleichmässigen Krystalldecke überzogen, deren Krystalle kleiner sind, je nachdem man die Krystallisationsflüssigkeit dünner oder dicker, warm oder kalt aufgetragen und die Papiere nachher verschiedenen Temperaturen ausgesetzt hat. Zur Fabrikation von farbigen Perlmutterpapieren eignen sich die Lösungen der verschiedenen Anilinfarben ganz vortrefflich. Man überzieht damit die mit halb Eiweiss, halb Wasser vorher grundirten Papiere, welche dann nach dem Trocknen mit der erwähnten Krystallisationsflüssigkeit überstrichen werden. Um den Papieren noch mehr Glanz zu geben, damit man gut mit Tinte darauf schreiben kann, müssen dieselben zwischen Walzen oder in einer Presse geglättet werden. — Die auf diese Weise hergestellten Eispapiere besitzen nicht den hohen Glanz wie die mit Bleizucker bereiteten, dennoch sind sie in der Praxis viel verwendbarer, weil sie sich biegen und falzen lassen, ohne dass dadurch ihre Krystallisation leidet. Auch zeichnen sie sich vor den Bleizuckerpapieren durch ihre Haltbarkeit an der Luft und in Schwefelwasserstoffdünsten, ihre höchst billige und leichte Bereitungsweise und ihre Unschädlichkeit aus. Der Gehalt an Glycerin lässt die Papiere nie ganz austrocknen und ist die Ursache, dass sie ohne vorheriges Anfeuchten leicht lithographischen, Bronze- und Buchdruck annehmen.

Eine vorzügliche Verwendung dieser Erscheinung dürfte für Briefcouverte, Preiscourante, Speise-, Muster- und Visitenkarten, beim Einband von Büchern, zum Ueberziehen von Cartons für Spiele, zu Etiquetten aller Art, namentlich für Wein (da dieselben wol schwerlich im Keller wegen ihres grossen Salzgehaltes schimmeln werden) u. s. w. gemacht werden können. Lässt man auf frisch farbig grundirte Papiere mittelst einer dazu geeigneten Vorrichtung Tropfen obiger Bittersalzlösung fallen, so zertheilen sich dieselben und nehmen nach dem Trocknen die Gestalt eines Schneeflockens an. Wird der Bittersalzlösung nur ein Drittel des vorgeschriebenen Gummischleimes ohne Glycerinzusatz zugegeben, so erhält man durch Auftragen derselben auf einem Lithographiestein eine kräftigere normale Krystallisation. Diese kann man leicht nach lithographischer Manier auf einen andern Stein übertragen, von welchem Mutterstein man dann noch 2 bis 3 Arbeitssteine fertigt, mit welchen man im Stande ist, viele Tausende von Krystallabdrücken zu erzeugen. Solche, in gelbem Farbendruck

ausgeführte Abdrücke würden sich, — wie Piil¹⁾ vor langer Zeit schon gezeigt hat²⁾ — als unnachahmbares Papier für Documente, Banknoten, Staatspapiere etc. vortrefflich eignen. Da niemals sich eine gleiche Krystallisation erzeugen lässt, so ist eine genaue Nachahmung dieser Papiere unmöglich. Der gelbe Farbendruck schützt sie gegen photographischen Nachdruck und auch der Kupferstecher würde sich vergeblich bemühen sie nachzustechen, da der Druck dieser Papiere aus lauter kleinen Punkten besteht, wovon man sich leicht durch die Loupe überzeugen kann. Vor ähnlichen Fabrikaten schützt die vieltausendfache Controle, der sie als Werthpapiere im Verkehr beständig ausgesetzt sind, da sie Jeder leicht durch irgend einen an einer bestimmten Stelle befindlichen Krystallabdruck, als Kennzeichen ihrer Aechtheit, zu prüfen vermag. Auch durch das Buchdruckverfahren lassen sich gleiche Fabrikate herstellen, wenn man sich von dem erwähnten Krystallisationsstein mittelst einer Masse aus Wachs, Terpentin, Stearin und Graphit einen Abdruck macht und sich damit auf galvanoplastischem Weg eine Kupferdruckplatte fertigt, mit welcher dann beliebige Mengen von Abdrücken hergestellt werden können. — Der erwähnte Dextringummischleim wird bereitet, indem man 4 Loth Dextringummi mit 12 Loth kaltem Wasser übergiesst, durch Umrühren die Auflösung befördert und den im käuflichen Dextrin stets vorhandenen unlöslichen Stärkegummi sich absetzen lässt oder die Lösung durch Flanell filtrirt und nur die klare Flüssigkeit verwendet.

Der moderne Standpunkt der Papierfabrikation ist in den Berichten über die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 geschildert worden, so von E. Hösch³⁾, von H. Meynier⁴⁾ und von Roulhac⁵⁾. Ueber Richard Harring's Werk über Papierfabrikation bringt das Württemberg. Gewerbeblatt⁶⁾ ein eingehendes Referat.

1) Jahresbericht 1866 p. 435.

2) Vergl. auch W. F. Exner, Die Tapeten- u. Buntpapier-Industrie. Weimar 1869 p. 318.

3) Preuss. Bericht. Berlin 1868 p. 115.

4) Oesterreich. Bericht. Wien 1868 Classe VII p. 247.

5) Rapports du Jury international. Paris 1868 II p. 103.

6) Württemberg. Gewerbebl. 1868 No. 19 p. 220.

VII. Gruppe.

Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapercha, Holzconservation.

Gerberei.

C. D. Braun¹⁾ bringt ein eingehendes kritisches Referat über die verschiedenen Methoden der Gerbsäurebestimmung, namentlich über die Arbeit Ph. Büchner's u. Cech's²⁾. Th. Salzer³⁾ unterwarf die Methoden von Fr. Schulze⁴⁾ Hammer⁵⁾ u. R. Wagner⁶⁾ einer kritischen Prüfung auf experimentellem Wege und kam zu dem Ergebnisse, dass die Schulze'sche Methode etwas höhere Werthe giebt als die Hammer'sche. Bezüglich der Probe von R. Wagner sagt er, dass, da die Eichenrinden-Auszüge schon an und für sich deutlich roth gefärbt erscheinen, in der Beurtheilung des Endes der Reaktion eine grosse Unsicherheit eintritt. Auch sei die Menge der zugesetzten Schwefelsäure von Einfluss auf das Resultat. Trotzdem ist die Wagner'sche Gerbsäurebestimmung unter allen Methoden, die vorgeschlagen wurden, die vorzüglichste.

1) C. D. Braun, Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 VII p. 130.

2) Jahresbericht 1867 p. 663.

3) Jahresbericht 1867 p. 664.

4) Th. Salzer, Zeitschrift für analyt. Chemie 1868 VII p. 70.

5) Jahresbericht 1866 p. 611.

6) Jahresbericht 1860 p. 529.

Rothe¹⁾ (in Wien) bestimmte den Gerbstoffgehalt einiger Gerbmaterien nach der Methode von Hammer²⁾. Die Gerbmaterien wurden zur Analyse in dem Zustande verwendet, wie sie im Handel vorkommen. Es erschien jedoch von Interesse, zugleich zu untersuchen, welche Menge von Feuchtigkeit in den Produkten des Handels enthalten sei, um auch zu wissen, wie viel dieselben in wasserfreiem Zustande an Gerbstoff enthalten. Von jeder Probe wurde deshalb ein Theil beim Siedepunkt des Wassers getrocknet und dabei gefunden, dass meist gegen 10 Proc. Wasser entweichen. Die wasserfrei gemachten Materialien müssen im Verhältniss damit reicher an Gerbstoff erscheinen, wie es in der am Schluss folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist. Will man den eigentlichen Werth dieser Materialien mit einander vergleichen, so erscheint es zweckmässig zu berechnen, wie hoch ein Centner reinen Gerbstoffes zu stehen kommt, je nachdem man ihn in dem einen oder andern der Stoffe kauft und verwendet. Am werthvollsten erscheinen die Kelchschuppen der Valonia, die als Drillot gesondert aufgeführt werden. Es erscheint eigenthümlich, dass diese weit mehr Gerbstoff enthalten, als die Kelche selbst, die Valonia; einer vorläufigen Probe nach nimmt der Gerbstoffgehalt nach innen zu noch mehr ab, indem in der Valonia Ima enthaltene Eicheln davon nur 20 Proc. enthalten.

	Namen des untersuchten Stoffes	Procentischer Gehalt an :	
		Wasser	Gerbstoff in dem Material des Handels
1	Knoppert, Hoch Ima, ungarische	10,2	35,9
2	" Ima, wallachische	10,6	24,7
3	" Ida, "	12,2	19,8
4	Drillot von Valonia, Hoch Ima	10,6	45,1
5	" Hoch Ima, andere Sorte	10,8	43,9
6	" Ima	8,5	43,7
7	Valonia, Hoch Ima	10,0	39,2
8	" Ima Smyrna	10,1	36,5
9	" Ima Candia	10,7	31,9
10	" Ida Smyrna	10,4	23,9

1) Rothe, Neue Gewerbeblätter für Kurhessen 1868 p. 1137.

2) Jahresbericht 1860 p. 529.

W. Gintl¹⁾ (in Prag) liefert auf experimentellem Wege den strikten Beweis, dass die im Jahre 1866 von R. Pribram²⁾ publicirte Methode der Gerbsäurebestimmung (mittels Bleizucker) an Ungenauigkeit nichts zu wünschen übrig lasse.

Reck u. Joachim³⁾ (in Schweinfurt) liessen sich eine Lohkuchenform- und Entwässerungsmaschine (für Sachsen) patentiren. Das Württemberger Gewerbeblatt⁴⁾ beschreibt eine Walzenpresse zum schnellen Trocknen der gebrauchten Lohe.

Ueber die Lederfabrikation (Rohstoffe, Gerbmateriale, Ledersorten in technologischer Hinsicht) haben die Berichte über die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 bemerkenswerthe Mittheilungen gebracht, so A. Perrault⁵⁾ über die Utensilien der Roth- und Weissgerberei; Fauler⁶⁾ über Häute und Leder; F. Wiesner⁷⁾ über Gerbmateriale; Bölsche⁸⁾ über Häute, Felle und Leder; auch der Schweizer Bericht⁹⁾ enthält technologische und statistische Notizen über Lederfabrikation.

Fr. Suess¹⁰⁾ schildert die Lederfärberei mit Theerfarben. Die Lederfärberei hatte früher einen sehr beschränkten Kreis zur Auswahl seiner Farbstoffe. Die Natur des Leders bedingt, dass die Färboperation nur in Bädern von niederer Temperatur (gewöhnlich Handwärme) vorgenommen werden kann, während die meisten Farbstoffe erst bei höheren Temperaturen vollständig und gleichmässig anfallen; viele derselben erheischen Beizen, die bei Leder nicht anwendbar sind, endlich ist der Gerbstoff des Leders in vielen Fällen ein Hinderniss, indem er das Färben entweder ganz unmöglich macht oder die Farben zu ihrem Nachtheil beeinflusst. Man war daher nur

1) W. Gintl, Zeitschrift f. Chemie 1868 p. 144—150.

2) Jahresbericht 1866 p. 614.

3) Reck und Joachim, Deutsche Industriezeit. 1868 No. 36; Württemberg. Gewerbebl. 1868 No. 12; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1230.

4) Württemb. Gewerbebl. 1868 No. 15; Dingl. Journ. CXC p. 22; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1462.

5) Rapports du Jury international, Paris 1868 VIII p. 428.

6) Ibid. VII p. 365.

7) Oesterreich. Bericht. Wien 1868 Lieferung 8 p. 344 u. 347.

8) Preuss. Bericht. Berlin 1868 p. 364 u. 367.

9) Schweiz. Bericht. Bern 1868 p. 230.

10) Fr. Suess, Dingl. Journ. CXC p. 77; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1254; Polyt. Notizbl. 1868 p. 321; Württemb. Gewerbebl. 1868 p. 460; Deutsche Gewerbezeit. 1868 p. 355; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 468. (Siehe auch Preuss. Ausstellungs-Bericht. Berlin 1868 p. 376.)

selten in der Lage, Farben in der Pracht und Reinheit auf Leder darzustellen, wie es auf anderen Stoffen, wie Seide, Schafwolle etc. möglich war. Was bis dahin unerreichbar war, wurde durch die Anilin-, Naphtalin- und Phenylsäurefarbstoffe in glänzender Weise ermöglicht. Besonders wichtig wurde das Fuchsin, das einen hohen Grad von Löslichkeit besitzt und zugleich eine noch nie gehabte Nuance in Roth liefert. Hauptverunreinigungen desselben sind das Anilinharz (bei Lederfärberei sehr beachtenswerth), namentlich bei den Sorten Gelbstich (deren ordinärste Sorte das Cerise ist), und salzsaures Anilin, letzteres bei Blaustich; verfälscht wird gewöhnlich mit Thonerde. Auf Leder wird es verwendet mit Neuroth, wozu sich die Sorten Gelbstich am besten eignen, weil bei den weiteren Zuricht-Operationen das Leder oft nass gemacht wird, wodurch die Farbe einen bläulichen Ton annimmt, welcher nicht gewünscht wird, aber bei Anwendung von Fuchsin-Blaustich um so intensiver wird. Mit anderen Farbstoffen combinirt, giebt es sogen. Modifarben. Eine grosse Verwendung findet es auch zum Aviviren des Küpenblau. Da Leder bekanntlich aus kalter Küpe gefärbt wird und die in derselben nothwendigen Eisensalze auf den Gerbstoff reagiren, so wird nie ein rein blauer, sondern gewöhnlich ein grünlich grauer Ton erzeugt, der früher durch das theure Cochenilleroth in das angenehmere Violett modificirt wurde; jetzt wendet man eben das billigere und auch anderweitig besser entsprechende Fuchsin an.

Als zweites Glied in der Reihe der Anilinfarbstoffe tritt das Blau, als rein blauer Farbstoff und modificirt in vielen Varietäten von Violett, unter verschiedenen Benennungen, auf, Farbstoffe, die an Pracht nichts, an Löslichkeit sehr viel zu wünschen übrig liessen. Nur in Alkohol löslich, boten sich für ihre Verwendung in der Praxis, insbesondere in der für Leder, grosse Schwierigkeiten dar, so zwar, dass man das Färben damit nicht auf gewöhnliche Weise, nämlich aus der Mulde, vornehmen konnte. Da Anilinviolett aus rothen und blauen Pigmenten zusammengesetzt ist, von denen erstere in den verschiedenen Vehikeln löslicher sind als letztere, liefert die alkoholische Auflösung derselben, mit Wasser gemischt, ein Bad, welches den grössten Theil des blauen Farbstoffes fallen und nur den rothen höchst unegal anfallen liess. Blau fiel gar nicht an; man half sich damit, dass man das Leder mit Indigo schwach unterfärbte und dann in bereits zugerichtetem Zustand eine concentrirte alkoholische Lösung mittelst Schwamm auftrug. Bei Violett wurde mit Fuchsin und Indigo unterfärbt und mit alkoholischer Violettlösung übertragen. Dass da von einer Haltbarkeit der Farbe nicht die Rede sein konnte, leuchtet ein. Schöne egale Violets gaben die Produkte Dahlia, Primula und Victoria; letzteres ist schon so ziemlich in Wasser löslich, erstere lösen sich in Alkohol, werden aber

nicht durch Verdünnung mit Wasser aus der Lösung gefällt, so dass dieselben ein ganz egal färbendes Bad liefern. Die Schafwoll- und Seidenfärberei machten grosse Anwendung von diesen Stoffen, auch die Lederfärberei würde solches gethan haben, wenn sich ihr nicht Produkte dargeboten hätten, die speciell ihr, aber auch nur ihr mehr Vortheile darboten als obige Pigmente. Es waren dies die wasserlöslichen Anilinfarben, welche, nach jeder Richtung hin ausgezeichnet, schnell alle übrigen verdrängten und nun unter den Farbstoffen dieser Gruppe den ersten Platz einnehmen. Eine Lyoner Fabrik brachte zuerst einige dieser Sachen in den Handel und zwar in Teigform. In verschiedenen Nüancen von rein Blau haben sie bisher das Höchste erreicht und noch nie wurden schönere Resultate in der Lederfabrikation erreicht als mit diesen Produkten. Bei einer Reinheit und Schönheit der Farbe sind sie durch eminente Löslichkeit ungemein ausgiebig, fallen sehr egal an, namentlich in kalten Bädern, und decken auch gut, d. h. minder reine Stellen des Felles werden ganz unkenntlich. Von Natur aus sehr alkalisch, wird das Anfärben mit ihnen durch ein schwaches Säurebad sehr gefördert. Auch ein Violet erzeugt oben genannte Fabrik in Teigform, doch steht dieses dem Blau bedeutend nach. An Reinheit ersteren Stoffen etwas nachgebend, an Intensität dieselben womöglich noch übertreffend, sind die *Bleus de Mulhouse* oder *Bleus solubles*. Als blaubraunes Pulver im Handel erscheinend, sind sie im Wasser (selbst in kaltem), etwas kohligen Rückstand hinterlassend, sonst vollständig löslich; ihr Anfallen wird durch ein schwaches Säurebad sehr gefördert. Am besten eignet sich hierzu Essigsäure; Mineralsäuren machen das Blau zu fahl. Mit Fuchsin aufgefärbt giebt es ein schönes Violet, das man, eben je nachdem man mehr oder weniger Fuchsin auffärbt, sehr nüanciren kann. Ein in neuerer Zeit erschienenen Präparat, das Nachtviolet, machte zwar obige Combination unnöthig, da es viel schönere und reinere Farbentöne liefert. In grossen, schönen Krystallen vorkommend, nach der rothen oder blauen Nüance mit Nummern bezeichnet, ist es sehr leicht in mit Essigsäure angesäuertem Wasser löslich. Die verschiedenen Nüancen lassen sich übrigens sehr leicht aus irgend einer Nummer dieses Farbstoffes durch stärkeres oder schwächeres Ansäuern mit Schwefelsäure darstellen. — Es sei hier bei den blauen Farbstoffen noch einer erwähnt, obwol er kein Anilinprodukt ist, der in Offenbach unter dem Namen „*Bleu de Meringue*“ erzeugt wird. Derselbe erscheint als dunkelbraune, sehr alkalische Flüssigkeit und wird durch Säuren, am besten aber durch Schwefelsäure, auf das Leder niedergeschlagen. Für gewisse blaue Farbennüancen erfreut er sich, aber nur für Leder, einer sehr guten Verwendung. — Von den grünen Farbstoffen des Anilin benutzt man zum Färben des Leders zwei, einen in Teigform

wasserlöslichen und einen krystallinischen, in Alkohol löslich. Obwol eine so schöne grüne Farbe, wie sie diese Stoffe hervorbringen, ein längst gefühltes Bedürfniss war, konnten dieselben zum Theil ihres hohen Preises wegen, andertheils deswegen nicht zur Geltung gelangen, weil sie erst bei höherer Temperatur vollständig anfallen.

L i t e r a t u r.

- 1) F. A. Günther, Die Fabrikation des lohgaren Leders in Deutschland. Weimar 1867. B. F. Voigt.

Eine vortreffliche Monographie über die Darstellung des lohgaren Leders.

- 2) L. Fürsteder, Beobachtungen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Industrie und des gewerblichen Unterrichts. Wien 1868.

W. Eitner giebt in diesem Buche seine Erfahrungen auf dem Gebiete der Lederfabrikation mit Beziehung auf die Pariser Ausstellung des Jahres 1867.

- 3) W. F. Exner, Die Tapeten- und Buntpapier-Industrie für Fabrikanten u. Gewerbtreibende, sowie für technische Institute. Mit einem Vorwort vom Geheimen Regierungsrathe Dr. K. Karmarsch. Nebst einem Atlas. Weimar 1869. B. Fr. Voigt.

Das vorliegende mit sichtlich Vorliebe geschriebene tüchtige Werk zeigt von gründlicher Fachkenntniss und namentlich von guter Sichtung des enormen Stoffes, der dabei zu bewältigen war. Seiner Vollständigkeit nach und als abgeschlossenes Ganze dürfte Exner's Werk über die Fabrikation der Buntpapiere und Tapeten von keinem Buche gleicher Tendenz, weder in der deutschen Literatur, noch in der ausländischen, übertroffen werden.

Kitt.

Einen schnell erhärtenden Kitt, welcher besonders als dichter Verschluss für Gefässe mit Benzol, ätherischen Oelen etc. sehr zu empfehlen sei, stellt H. Hirzel¹⁾ durch Verreiben von feingemahlener Bleiglätte mit concentrirtem Glycerin dar.

Zu einem sehr fest bindenden Steinkitt lässt sich nach R. Böttger²⁾ recht vortheilhaft die Infusorienerde verwenden,

1) Hirzel, Dingl. Journ. CXCI p. 58; Polyt. Notizbl. 1868 p. 383.

2) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868 No. 17; Dingl. Journ. CXC p. 80; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1335; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 378.

wie solche in der Lüneburger Haide und in der Gegend von Herbstein auf dem Vogelsberge in Gestalt einer ungemein zarten, schneeweissen, pulverförmigen Masse gefunden wird. Ihrem Wesen nach aus Kieselsäurehydrat bestehend, eignet sich dieses Hydrat zu genanntem Zwecke weit besser, als der gewöhnliche Quarzsand (die wasserfreie Kieselsäure), insofern nämlich das Hydrat der Kieselsäure leichter sich mit Basen verbindet, als das Anhydrat. Rührt man ein Gemisch von ca. gleichen Theilen Infusorienerde und Bleiglätte (Bleioxyd) und einen halben Theil Kalkerdehydrat (frisch gelöschten Kalk) mit Leinölfirnis zu einer recht gleichförmigen dicken Paste an, so erhält man eine Masse von ausserordentlich grosser Bindekraft, die nach längerer Zeit die Härte des gewöhnlichen Sandsteins annimmt und daher in allen den Fällen eine nützliche Verwendung zulässt, wo z. B. beabsichtigt wird, Eisen in Stein zu befestigen, schadhaft gewordene Steinverzierungen, Wasserreservoirs dauernd auszubessern etc. Nach den Mittheilungen des Herrn C. Puscher¹⁾ im Nürnberger Gewerbeverein lässt sich dieses Material (d. h. die Infusorienerde) zu verschiedenen Zwecken verwenden. Es kann beispielsweise gebraucht werden: 1) Als Zusatz beim Modelliren in Thon. Wird letzterer, soweit es seine Plasticität zulässt, mit dem zarten Kieselguhr vermischt, so bekommen die Modelle weder beim Trocknen, noch beim nachherigen Brennen Sprünge; daher auch den Hafnern sehr zu empfehlen. 2) Um das schnelle Abtropfen des Siegellacks beim Siegeln zu verhüten, müssen demselben ausser der nöthigen Farbe auch noch andere mineralische Zusätze gegeben werden, die aber so zu wählen sind, dass sie die Farbe möglichst wenig verdecken. Seither wurden zu diesem Zwecke hauptsächlich gemahlener roher Gyps oder Schwerspath verwendet. Ersterer enthält aber 20 Proc. Krystallwasser, welches beim Siegeln durch schaumiges, ungleiches Abtropfen sehr störend ist, während entwässerter oder gebrannter Gyps zu viel Farbe consumirt. Schwerspath hätte diese Uebelstände nicht, allein durch sein hohes specifisches Gewicht wird das Volumen der Siegellackstange zu sehr beeinträchtigt; dagegen besitzt der fast wasserfreie Kieselguhr alle erforderlichen Eigenschaften und würde durch Vermischung mit Schwerspath, um sein geringes specifisches Gewicht zu moderiren, ein richtiges Zusatzmittel für die Siegellacke abgeben. 3) Besondere Vorzüge besitzt der Kieselguhr als Polirmittel für Metalle und zwar theils wegen seiner Billigkeit und weissen Farbe, theils dadurch, dass er nicht, wie Kreide, Polirroth etc. schmiert. Ausserdem müsste sich der Kieselguhr noch sehr gut statt des Gypses zum Abschleifen des Polirgrundes

1) C. Puscher, Polyt. Centr. 1868 p. 1333; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 87.

eignen. 4) Als Formsand benutzt übertrifft der Kieselguhr durch seine zarten Abdrücke alle anderen Sandarten. Zu beziehen ist derselbe von Joh. Effmann in Werden a. d. Ruhr zum Preis von $1\frac{3}{4}$ Fl. pro 100 Zollpfund.

Firniss und Aehnliches.

R. Böttger¹⁾ beschreibt ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbanstriches vorzubereiten. Es ist eine allseitig bekannte Erfahrung, dass Oelfarbanstriche auf Zink, welches namentlich den Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, nicht haften. Man hat zwar in neuerer Zeit verschiedenartige Mittel in Vorschlag gebracht, diesem Uebelstande abzuhelpen, indess, nach Verf.'s Wissen, bis jetzt ohne besonderen Erfolg. Bereitet man indess, Verf.'s Erfahrungen zufolge, eine Art Beize (mit welcher man das Zinkblech vor seinem Anstrich mit Oelfarben gleichförmig überpinselt), welche die Eigenschaft hat, bei ihrer Berührung mit metallischem Zink, dessen Oberfläche in eine dünne Schicht von basischem Chlorzink und gleichzeitig in sogenanntes amorphes Messing zu verwandeln, so erreicht man seinen Zweck, ein solch vorbereitetes Zinkblech mit einem dauerhaften Oelfarbanstrich zu versehen, auf das Vollständigste. Eine Beize von der folgenden Zusammensetzung hat sich dazu vollkommen bewährt: Man löst 1 Th. Kupferchlorid, 1 Th. salpetersaures Kupferoxyd, 1 Th. Salmiak in 64 Th. Wasser, dem man noch 1 Th. rohe käufliche Salzsäure zusetzt, auf. Ein Zinkblech, welches mit dieser Beize mittelst eines breiten Pinsels bestrichen wird, nimmt unmittelbar nach erfolgtem Anstrich eine tief schwarze Farbe an, die sich nach dem Eintrocknen (d. h. nach Verlauf von etwa 12 bis 24 Stunden) in eine schmutzig dunkel weissgraue Farbennüance verwandelt, auf welcher nunmehr jeder Oelfarbanstrich fest haftet. Eine auf diese Weise behandelte, einige 20 Fuss lange und 6 Fuss hohe, mit einem grünen Oelfarbanstrich versehene Zinkblechverkleidung hat sich im Freien, und zwar allen Witterungseinflüssen des vorigen Sommers und während dieses Winters ausgesetzt, aufs Vollständigste bewährt.

Zur Zubereitung von Oelfarben zum Anstriche em-

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1868 p. 141; Deutsche Industrieseit. 1868 p. 196; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 44; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 338; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 303; Hessisches Gewerbebl. 1868 p. 150; Polyt. Centr. 1868 p. 773; Kurhess. Gewerbebl. 1868 p. 1186; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 115; Bull. de la soc. chim. 1868 X p. 320.

pfiehlt Hugoulin¹⁾, die Farben (Bleiweiss, Zinkweiss, Mennige, Kienruss) erst mit Wasser zu einem homogenen Teig anzurühren und dann erst die erforderliche Menge Leinöl zuzusetzen. Während des Umrührens verbindet sich das Oel mit der Farbe und das darüber befindliche Wasser lässt sich durch Decantiren vollständig entfernen. Die Farbe sei nun, sagt der Verf., eine wirkliche Verbindung.

Ein schwarzer Firniss (mittelst Anilinfarben) wird nach Langlois²⁾ dargestellt durch Auflösen von

12 Grm. Anilinblau,
3 „ Fuchsin und
8 „ Martinsgelb

in 1 Liter Alkohollackfirniss.

Im Oesterreich. Ausstellungs-Berichte geben J. Wessely und J. Wiesner³⁾ beachtenswerthe Notizen über die Harze, die Harzbäume und die Harzung derselben.

Die Illustrierte Zeitung⁴⁾ bringt einen längeren Artikel über die Bernsteinbaggerei bei Schwarzorth im Kurischen Haff.

Ueber das Vulkanöl, welches als Schmieröl bereits eine ausserordentliche Wichtigkeit erlangt hat, sind im Laufe des Jahres 1868 zahlreiche Mittheilungen erschienen, so von Hallwachs⁵⁾, von Ott⁶⁾ u. A.⁷⁾

E. Gravius⁸⁾ schildert die vortrefflichen Eigenschaften des consistenten Maschinenöls von Tovote in Hanau.

Kautschuk und Guttapercha.

In den Berichten über die Pariser Ausstellung des Jahres 1867 ist reiches Material hinsichtlich der Gewinnung und der Verarbeitung des Kautschuks und der Guttapercha

1) Hugoulin, Les Mondes XV p. 720; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 425.

2) Langlois, Monit. scientif. 1868 p. 466.

3) Oesterreich. Ausstellungs-Bericht. Wien 1868 Lieferung 10 p. 458 u. 490.

4) Illustrierte Zeitung 1867 No. 1276; Polyt. Centr. 1868 p. 545.]

5) Hallwachs, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 83; Polyt. Centr. 1868 p. 1191; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 267; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 52.

6) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 118; Polyt. Centr. 1868 p. 777.

7) Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 299; Polyt. Notizbl. 1868 p. 317.

8) E. Gravius, Polyt. Centr. 1868 p. 363.

Wagner, Jahresber. XIV.

aufgespeichert, so im österreichischen Berichte von J. Wiesner¹⁾, im französischen von Servant²⁾ und von Gérard³⁾. Balard⁴⁾ giebt eine Uebersicht über die neueren Fortschritte in der Kautschukindustrie (Kautschukproduktion, Verarbeitung des Kautschuk zu wasserdichten Stoffen, zu Fussbekleidung, zu Kratzen, zu Treibriemen; Vulkanisiren mit Chlorschwefel).

Zum Vulkanisiren von Kautschuk verwendet Humphrey⁵⁾ (in London) Petroleum, welches ebenso wie Schwefelkohlenstoff Schwefelchlorid zu lösen vermag. Das käufliche Petroleum muss dazu vollständig entwässert werden, wozu man es mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure anhaltend und kräftig umrührt. Dann lässt man die Säure sich absetzen, decantirt das Petroleum in einem sehr trocknen Recipienten, setzt pro Hektoliter Petroleum 200—250 Grm. Aetskalk, sowie etwas Braunstein zu und destillirt. Das so gereinigte Petroleum soll einestheils billiger, andernteils weniger gesundheitsschädlich für die Arbeiter als Schwefelkohlenstoff sein.

In den *Chemical News*⁶⁾ wird als eine neue sehr nützliche Anwendung des Kautschuk die zu Schwämmen (*India-Rubber-Sponge*) erwähnt. P. B. Cow, Hill & Co. stellen nämlich eine sehr poröse zellige Masse von porösem Kautschuk dar, bis jetzt nur in länglich rechteckigen Tafeln, die auf der Rückseite mit einer festen Kautschukplatte versehen sind, so dass sie allerdings nur zum Reinigen von Fenstern etc. geeignet erscheinen. (Aehnliche Schwämme waren bereits vor Jahren in der permanenten Ausstellung von C. H. Finden in Chemnitz ausgestellt. D. Red.) Es liessen sich aber auf diese Weise auch leicht Badeschwämme etc. darstellen, indem man grössere derartige Massen ohne feste Platte verwendet.

Holzconservation.

Joh. Müller⁷⁾ berichtet in einer längeren Abhandlung über die Mittel, das Holz gegen den Holzwurm zu schützen und

1) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868 Lieferung 10 p. 498.

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 Tome VI p. 140 u. 160.

3) Rapports du Jury international. Paris 1868 Tome VII p. 182.

4) Balard, Bullet. de la soc. d'Encouragement 1867 p. 547; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 253.

5) Kurhess. Blätter 1868 p. 1207; Dingl. Journ. CXCI p. 87; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1534; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 38.

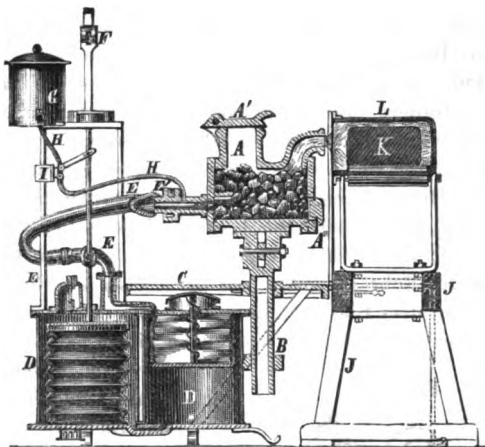
6) Chemic. News 1868 No. 461 p. 166; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 439.

7) Joh. Müller, Polyt. Notizbl. 1868 p. 113; Polyt. Centr. 1868 p. 592.

spricht die Ansicht aus, dass das Kreosotöl in dieser Hinsicht ein wahres Präservativ genannt werden könne, doch sei auf die Methode, wie das Holz damit imprägnirt wird, und auf die Sorte Holz, die man der Imprägnirung unterwirft, Rücksicht zu nehmen.

Nach einer Mittheilung von Payen¹⁾ ist der Apparat von de Lapparent²⁾, vermittelt dessen man das Holz dadurch zu conserviren sucht, dass man es mit Hülfe einer Gasflamme verkohlt, neuer-

Fig. 45.



dings von Hugon dahin abgeändert worden, dass statt der Gasflamme eine mittelst eines besonderen Apparates direct aus Steinkohle oder einem anderen Brennmateriel erzeugte Flamme angewendet wird. Seine Absicht dabei war, die Kosten zu verringern und eine grössere Flamme hervorzubringen. Beim Verkohlen von Eisenbahnschwellen nach diesem Verfahren scheint der Verbrauch an Steinkohle 1,5 Kilogr. per Schwelle nicht zu übersteigen, und drei Arbeiter können in einer Stunde sechs Schwellen verkohlen; hiernach würde der Aufwand für Kohle und an Arbeitslohn per Schwelle höchstens 20 Centimes betragen³⁾. Die Verwaltung der französischen Telegraphenlinien, welche mehrere

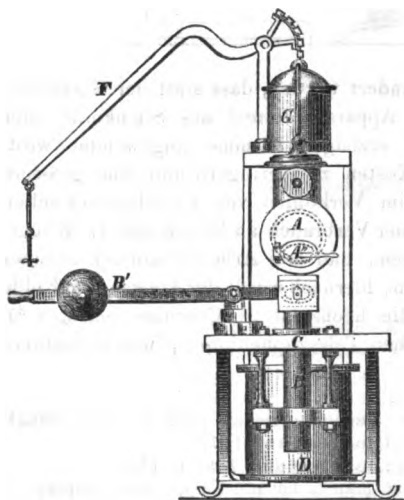
1) Payen, Bull. de la soc. d'encouragement 1868 p. 193; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 456; Polyt. Centr. 1868 p. 1172.

2) Jahresbericht 1862 p. 653; 1863 p. 662; 1866 p. 650.

3) Das Verkohlen würde, wenn man es bei mit Kupfervitriol imprägnirten Schwellen anwendete, ohne Zweifel auch deren Dauer verlängern, besonders indem es das Auswaschen des Kupfersalzes durch das Regenwasser verhindern oder erschweren würde.

solche verbesserte Apparate benutzt, verkohlt mit einem Apparat im Mittel täglich 100 Telegraphenstangen auf einer Länge von 2 bis 3 Metern. Die Gesellschaft der Eisenbahn zwischen Paris und Orleans lässt auf ihrem Werkplatz zu Vierzon mit vier Apparaten täglich 288 Schwellen verkohlen. Die Kosten sind auf 0,15 Frs. per Schwelle heruntergegangen. Der Hugon'sche Apparat ist durch Fig. 45 im Längendurchschnitt, durch Fig. 46 in einer Seitenansicht dargestellt; bei Fig. 46 ist die Bank, welche das zu verkohlende Holzstück trägt, weggelassen. *A* ist der Ofen, welcher das Brennmaterial enthält; er ist mit zwei Thüren *A'* und *A''* versehen, von denen die erstere zum Einfüllen des Brennmaterials dient. *B* ist eine bewegliche Säule, welche den Ofen trägt und dazu dient, denselben, je nachdem die Operation es erfordert, mittelst des auf die Platte *C* gestellten beweglichen Wagens vertical oder horizontal zu bewegen. *B'* Hebel mit Gegengewicht, durch welchen diese Bewegung ausgeführt wird. (Der Stützpunkt des Hebels kann offenbar um die Axe von *B* gedreht werden.) *C* Platte, welche den Ofen trägt. *D* doppelter Blasebalg, aus welchem die Luft durch ein Kautschukrohr *E* zum Ofen geleitet wird. Die Enden dieses Rohres stecken auf zwei eisernen Röhren, welche beziehentlich mit dem Blasebalg und mit dem Ofen verbunden sind; die mit dem Ofen verbundene Röhre ist mit einem ringförmigen Mantel

Fig. 46.



E' versehen, welchen man mit Wasser gefüllt erhält, damit das Ende dieser Röhre, und durch sie das Kautschukrohr, nicht zu heiss wird. *F* ist der Hebel zur Bewegung des Blasebalgs. *G* ist ein Gefäß mit Wasser, von welchem bei jedem Hub des Blasebalgs etwas in das Windrohr *E* gespritzt wird; dazu dient die Röhre *H*, welche mit Hähnen *I* versehen ist, durch welche man die Menge des in das Windrohr tretenden Wassers regulirt. *J* hölzerne Bank, welche das zu verkohlende, auf Rollen liegende Holzstück *K* trägt. *L* ist eine

Art Schirm oder Reflektor, welcher nur in gewissen Fällen angewendet wird.

Wenn der Apparat benutzt werden soll, bringt man etwas Holz in den Ofen und zündet es an, indem man die Thüren *A'* und *A''* offen lässt. Dann verschliesst man die Thüre *A''*, lutirt die Fugen derselben mit Lehm und setzt den Blasebalg in Bewegung, worauf der Ofen durch die Thür *A'* nach und nach mit dem Brennmaterial gefüllt wird. Wenn dasselbe in Brand gerathen ist, verschliesst man auch die Thür *A'*; die Flamme tritt nun durch die gebogene Röhre an der Vorderseite des Ofens heraus. Nach 10 bis 15 Minuten ist der Ofen in regelmässigem Gang und man kann nun mittelst der Hähne *I* die Wassereinspritzung reguliren. Das eingespritzte, durch den Wind mit in den Ofen geführte Wasser zersetzt sich hier in Berührung mit dem glühenden Brennmaterial und liefert Gas, welches, indem es verbrennt, die Wirksamkeit des Apparats vergrössert. Wenn der Gang desselben gut regulirt ist, führt man das zu verkohlende Holzstück vor dem Flammenstrahl vorbei, indem man es auf der Bank *J* rollen lässt, und mittelst des Hebels *B'*, welcher den Ofen steigen, sinken oder sich um seine Axe *B* drehen lässt, den Flammenstrahl nach Erfordern dirigirt. Die Flamme wird nun gleichmässig unterhalten, indem man durch die Thür *A'* Brennmaterial in kleinen Mengen nachgiebt und von Zeit zu Zeit das Feuer im Ofen mit einem Schürhaken zusammenstösst. Wenn man Telegraphenstangen oder andere runde Holzstücke verkohlt, wendet man den Schirm oder Reflektor *L* an, welcher bewirkt, dass die Flamme das Holzstück rings umspielt.

Jul. Rütgers¹⁾ verbreitet sich über die Conservirung des Holzes durch Imprägnirung. Wir geben aus der gründlichen Arbeit einen kurzen Auszug. Die Conservirung des Holzes muss darauf gerichtet sein, die in demselben neben der Holzfaser enthaltenen, leicht in Gährung, Verwesung und Fäulniss übergehenden Pflanzensäfte theils zu entfernen, theils durch chemische Umwandlung unschädlich zu machen, damit nicht durch die Fäulniss dieser Körper die der Zersetzung weniger unterworfenen Holzfaser angesteckt und zerstört werde. Um diese Zwecke zu erreichen, kommt es nicht allein auf die Wahl der conservirenden Stoffe und eines guten mechanischen Imprägnirungsapparats an, sondern man muss es auch verstehen, die verschiedenen mechanischen Hilfsmittel je nach der Beschaffenheit des Holzes so zu verwenden, dass die zur Conservirung des Holzes erforderlichen Aufgaben auch wirklich gelöst werden. Selbstverständlich kann die Wirkung der chemischen Mittel nur dort direct zur Geltung kommen, wo durch die mechanischen Hilfsmittel eine Durchdringung des Holzes mit conservirender Flüssigkeit erreicht worden ist. Diese

1) Jul. Rütgers, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 203; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 472; Polyt. Notizbl. 1868 p. 193.

Durchdringung muss daher in allen den Theilen des Holzes ermöglicht werden, welche überhaupt äusseren Kräften und Einflüssen zugänglich sind. Je nachdem das Holz jung oder alt, kernig oder splintig, frisch oder trocken ist, muss dasselbe diesen Eigenschaften entsprechend für die Imprägnirung vorbereitet werden, sowol für den Fall, dass die Imprägnirung mit wässerigen Metallsalzlösungen, z. B. Chlorzink, als mit fetten Substanzen, z. B. Steinkohlentheerölen, ausgeführt werden soll. Die Technik hat dafür die ausreichendsten Mittel in die Hand gegeben. Es werden grosse eiserne, luftdicht zu verschliessende Cylinder von 30—40 Fuss Länge und $4\frac{1}{2}$ —6 Fuss Durchmesser benutzt, die mit einem Schienengleis versehen sind. Diese Kessel werden, nachdem die auf kleine Blockwagen geladenen Hölzer eingefahren worden sind, verschlossen. Eine Dampfmaschine dient zum Betrieb der erforderlichen Luft- und Druckpumpe. Durch Erwärmung des Holzes vermittelt gespannter Wasserdämpfe und Benutzung der Luftpumpe zur Verdunstung der nach dem Dämpfen noch übrig gebliebenen Feuchtigkeit, bringt man das Holz dahin, dass es von den wässerigen Metallsalzlösungen beinahe vollständig durchdrungen wird. — Soll die Imprägnirung mit Theerölen stattfinden, so muss das Holz in einem Trockenofen durch directes Erwärmen oder in dem eisernen Imprägnirungscylinder vermittelt Durchführung von heisser Luft und Anwendung der Luftpumpe getrocknet werden. Die Erwärmung des Holzes, sowol durch gespannte Dämpfe, als durch heisse Luft, muss so lange fortgesetzt werden, bis sich die Temperatur des Dampfes resp. der Luft dem innersten Kern mitgetheilt hat, so dass durch die Siedehitze alle eiweisshaltigen Bestandtheile zum Gerinnen gebracht und denselben dadurch die Fähigkeit, in Gährung und demnächst in Fäulniss überzugehen, benommen wird. Diese Erhitzung allein wird das Holz gegen das Faulen von innen nach aussen schützen, weil die inneren Theile dem Einflusse des Wassers und der Luft entzogen, also nicht mehr der Zerstörung unterworfen sind. Nachdem das Holz auf die vorstehend beschriebene Weise vorbereitet worden ist, geht man zur eigentlichen Imprägnirung über.

Vor allen anderen Methoden ist die Imprägnirung mit Chlorzink oder Theeröl und zwar bei Benutzung des mit Luft- und Druckpumpe arbeitenden Apparats zu empfehlen. Für die Zweckmässigkeit und die guten Erfolge beider Imprägnierungsmittel finden sich sehr zahlreiche Belege, besonders auch in England, wo diese beiden Methoden seit dem Jahre 1838 eingeführt sind und sich bis heute zu der Geltung erhoben haben, dass nicht nur keine Schwellen mehr unimprägnirt verlegt werden, sondern auch die Imprägnirung zu zahlreichen anderen Bauzwecken benutzt wird. Der Ausbildung dieser beiden Verfahren ist auf Grund allgemeiner Beobachtungen und Erfahrungen seit vielen

Jahren eine aufmerksame Thätigkeit zugewendet worden und glaubt Verf., dass heute in Bezug auf Vollkommenheit der Imprägnirung geleistet wird, was irgend verlangt werden kann.

Zuerst bespricht der Verf. die Imprägnirung mit Chlorzink. Nachdem die Hölzer durch Dämpfen und Luftleere für die Imprägnirung gehörig vorbereitet und empfänglich für die Aufnahme der Chlorzinklösung gemacht worden, auch eine möglichst grosse Luftverdünnung hergestellt ist, lässt man die Chlorzinklauge unter fort-dauernder Mitwirkung der Luftpumpe und Erhaltung der Luftleere in den geschlossenen Cylinder, in welchem sich die Hölzer befinden, einströmen. Die Flüssigkeit wird begierig von dem Holze angenommen und füllt die leeren Poren desselben aus; wenn der Cylinder gefüllt ist, werden Druckpumpen in Thätigkeit gebracht, welche mit Anwendung eines Druckes bis zu 7 Atmosphären das Holz so lange dem Drucke der Chlorzinklauge aussetzen, bis es vollständig gesättigt ist und nichts mehr aufnehmen kann. Das Eindringen der Flüssigkeit in das Holz geschieht hauptsächlich von den beiden Hirnenden aus, während seitlich durch die Jahresringe nur eine geringe Aufnahme stattfindet. Die in das Zellengewebe eindringende Chlorzinklauge geht zunächst mit den nach dem Dämpfen und Erhitzen noch übrig gebliebenen Pflanzensäften eine unter gewöhnlichen Verhältnissen unlösliche Verbindung ein und bildet Niederschläge. Das dadurch absorbirte metallische Salz wird durch nachdringende frische Lauge ersetzt, welche schliesslich die sämmtlichen Poren des Holzes, soweit ein Eindringen von aussen möglich ist, ausfüllt. Ausserdem ist nachgewiesen worden, dass bei der Imprägnirung sich ein Theil des metallischen Salzes zerlegt und das Metalloxyd mit der Holzfaser Verbindungen eingeht; in diesem Fall wird Säure frei. Hieraus erklärt sich genugsam, dass man keine schwefelsauren Salze zur Imprägnirung anwenden darf, weil die frei werdende Schwefelsäure die Holzfaser unter allen Umständen langsam aber sicher zerstören muss. Als eine unter den meisten Verhältnissen ausreichende Stärke der Chlorzinklauge kann man 3⁰ B. annehmen. Nach der Imprägnirung müssen die Hölzer an der Luft getrocknet werden, damit der wässrige Theil der Chlorzinklauge verdunsten kann, während sowol die festgewordenen Eiweissverbindungen, wie das überschüssige Chlorzink sich an den Wänden der einzelnen Holzzellen als feste Körper ablagern. Geschieht dies nicht, sondern wird das Holz gleich nach der Imprägnirung in nasses Erdreich gelegt, so steht ein theilweises Auswaschen der noch flüssigen Chlorzinklauge zu befürchten, indem die flüssigen Theile sich durch die Querzellen mit der Flüssigkeit der äusseren Umgebung in Verbindung setzen. Hat dagegen ein mässiges Austrocknen stattgefunden, so findet kein Auswaschen mehr statt und lassen die durch

die Niederschläge verdichteten Zellenwände kein Chlorzink austreten. Den Beweis dafür, dass das Auswaschen des Chlorzinks während des Lagerns in der Erde aus dem Holze gleich Null ist, giebt die Untersuchung von Schwellen und Stangen, welche sich 10 Jahre und länger in der Erde befunden haben und trotzdem an den äussersten Abschnitten noch vollständig das Chlorzink in der ursprünglichen Stärke nachweisen lassen. Hiermit glaubt der Verf. ziemlich Alles berührt zu haben, worauf es bei der Imprägnirung mit Chlorzink ankommt, und zweifelt er nicht daran, dass Hölzer, nach der beschriebenen Methode imprägnirt, eine noch grössere Dauer erhalten müssen, als selbst die bisher erreichten günstigen Resultate bereits nachweisen und noch in Aussicht stellen. Diese günstigen Resultate sind unter Anderem bei den hannoverschen Eisenbahnen constatirt, wo seit 1847 die Chlorzink-imprägnirung eingeführt ist, bei der ober Schlesischen Eisenbahn, wo seit 1856 und bei der niederschlesisch-märkischen Eisenbahn, wo seit dem Jahre 1858 die Kiefernschwellen mit Chlorzink imprägnirt worden sind. Die erfolgreichen vorliegenden Erfahrungen für die Imprägnirung mit Chlorzink genügen vollkommen, um die Zweckmässigkeit und Vortheile derselben unumstösslich zu beweisen. Eine strenge Untersuchung der bei der ober Schlesischen Bahn liegenden mehr als 500,000 seit 1856 imprägnirten Schwellen lehrt, dass dieselben durchgängig noch gar nicht angegriffen und dass nur einzelne bisher ausgewechselte Schwellen durch anderweite Zerstörungen unbrauchbar geworden sind.

Bei weitem ältere Erfahrungen liegen vor für die mit Steinkohlentheeröl (Kreosot) imprägnirten Hölzer, welche unbestrittene günstige Erfolge nachweisen. Von den bei der Cöln-Mindener Eisenbahn in den Jahren 1849 — 1853 mit Steinkohlentheeröl imprägnirten Schwellen sind nach den veröffentlichten Berichten nur einzelne (1 Proc.), jedenfalls auch durch äussere Zerstörung, unbrauchbar geworden. In England, wo die Imprägnirung mit Steinkohlentheeröl seit 1838 durch den Patentinhaber John Bethell¹⁾ ausgeführt worden ist, liegen seit jener Zeit noch ganze Bahnstrecken unverändert. Um des Erfolges sicher zu sein, bedarf es nur einer rationellen Imprägnirung und eines geeigneten Theeröls.

Als das beste mechanische Verfahren hat der Verf. die Imprägnirung mittelst pneumatischen Apparats bezeichnet und sich über die Vorbereitung des zur Imprägnirung mit Theeröl bestimmten Holzes dahin ausgesprochen, dass die Feuchtigkeit desselben entweder durch langes Trocknen in der Atmosphäre oder durch künstlich erwärmte

1) Jahresbericht 1865 p. 696; 1866 p. 650.

Luft in Trockenöfen, resp. im Imprägnirungscylinder selbst, entfernt werden muss. Nach solcher Vorbereitung geschieht die Imprägnirung genau in der Weise, wie bei der Anwendung von Chlorzink. Der Erzeugung einer möglichst vollständigen Luftleere lässt man die Einströmung des Theeröls in den Cylinder folgen und nachher die Druckpumpen die Einpressung vollenden. Je besser das Holz vor der Imprägnirung ausgetrocknet war, desto zuversichtlicher kann man auf die grösste Wirkung des Theeröls rechnen. Dasselbe saugt sich begierig in alle weiche Theile und die durch Trockenrisse geöffneten inneren festen Theile des Holzes ein; durch die energische Wirkung der Druckpumpen wird das Oel so tief in das Holz gepresst, wie andere von aussen auftretende zerstörende Einwirkungen als Wasser und Luft niemals eindringen können. Die sauren Oele der Imprägnirungsflüssigkeit in ihrer Gesamtheit, gewöhnlich Kreosot genannt, besitzen in ganz bedeutendem Maasse die Fähigkeit, die Pflanzensäfte zum Gerinnen zu bringen und dadurch unlöslich zu machen, während die schweren fetten Oele die Zellengefässe des Holzes ausfüllen und dadurch einen energischen Schutz gewähren. Die Wirkung des Oeles ist so eine doppelte, eine chemische und eine mechanische; in diesem Umstand liegt eben der Vortheil der Anwendung eines fetten Imprägnirungsmaterials gegenüber einer wässrigen Metallsalzlösung. Das zur Imprägnirung zu verwendende Steinkohlentheeröl ist in der Luft und in dem Wasser gleich unlöslich; es behält daher seine fäulnisswidrige Kraft und seine Beständigkeit in dem Schutze gegen alle äusseren zerstörenden Einwirkungen. Ein Stück Holz mit Kreosot imprägnirt, kann wochenlang im Wasser liegen, ohne dass es sein Gewicht durch Aufnahme von Wasser verändert; durch diese Eigenschaft werden mit Kreosot imprägnirte Hölzer noch ganz besonders gegen Reissen geschützt.

Was die Eigenschaften des Imprägnirungsoles betrifft, so darf dasselbe nur sehr wenig leichtflüchtige Bestandtheile enthalten. Die Oele müssen derartig schwerflüchtig sein, dass der Siedepunkt zwischen 180° und 400° C. dem grössten Theile nach aber über 285° liegt. Der Gehalt an sauren, in concentrirten Alkalilaugen löslichen Bestandtheilen muss 6—10 Proc. betragen. Das Oel muss trotz des hohen Siedepunktes dünnflüssig und derart frei von schmierigen Bestandtheilen sein, dass dasselbe, auf trockenes Hirnholz gegossen, sofort in dasselbe eindringt, ohne einen schmierigen Rückstand zu hinterlassen. Es darf keine oder doch nur ganz wenige Oele von einem spec. Gewicht unter 1,00 enthalten, während das spec. Gewicht des Oeles überhaupt nicht über 1,10 betragen soll. Diese Eigenschaften besitzt allein das durch Destillation aus Steinkohlentheer gewonnene schwere Oel.

Fragt man nach der Aufnahme, welche die Imprägnirung der Hölzer bei den Eisenbahnen- und Telegraphenverwaltungen gefunden haben, die doch zunächst darauf hingewiesen sind, dem Holze eine längere Dauer zu verschaffen, so ergibt sich, dass alle Verwaltungen, welche die beschriebenen beiden Verfahrensarten adoptirt hatten, ohne Ausnahme bis zum heutigen Tag an der Imprägnirung festgehalten haben. Keine einzige Bahn ist davon abgegangen. Dagegen haben diejenigen Verwaltungen, welche sich mit geringeren mechanischen Vorrichtungen begnügten, und besonders diejenigen, welche die Schwellen kochten, das Imprägniren der Hölzer fast durchweg aufgegeben. Wie sehr das Aufgeben der Imprägnirung aber zum Schaden der Verwaltungen gereichen muss, lässt sich sehr leicht berechnen. Nach 20jähriger Erfahrung in Deutschland hat man festgestellt, dass eine mit Chlorzink imprägnirte Kiefernschwelle mindestens 13 Jahre hält und sogar die seit 20 Jahren mit Theeröl imprägnirten Schwellen der Köln-Mindener Bahn noch unversehrt sind. Wenn nun z. B. in Sachsen eine nicht imprägnirte Kiefernschwelle, in die Bahn gelegt, 28 Ngr. kostet, so würde dieselbe mit Chlorzink behandelt 1 Thlr. 5 Ngr. kosten. Eine nicht imprägnirte Kiefernschwelle dauert höchstens 7 Jahre, kostet also pro Jahr incl. Amortisation und Verzinsung des nicht amortisirten Theiles der Anschaffungskosten 4,7 Ngr. Für die imprägnirte Schwelle bis 13jähriger Dauer stellen sich die Kosten pro Stück und pro Jahr auf 3,6 Ngr. Es werden also pro Jahr und Schwelle 1,1 Ngr. erspart, was bei den auf 1,800,000 Stück geschätzten Schwellen der sächs. Staatsbahnen, die bekanntlich nicht imprägnirt werden, pro Jahr 66,000 Thlr. ausmacht. Es ist deshalb auch ganz natürlich, dass die Holzimprägnirung täglich grössere Ausdehnung gewinnt; die General-Telegraphendirectionen von Frankreich, Oesterreich und dem norddeutschen Bunde verwenden ausschliesslich imprägnirte Hölzer. Selbst die russische Regierung giebt solchen den Vorzug, wo sie dergleichen nur haben kann. Die meisten Eisenbahnen Norddeutschlands, Staats- und Privatbahnen, die Verwaltungen mehrerer Bahnen in Oesterreich verwenden viele Kosten auf die Imprägnirung von Hölzern; in Sachsen lässt die Leipzig-Dresdener Eisenbahn ebenfalls grosse Quantitäten Schwellen in der Anstalt in Niederau imprägniren. In welchem Maass die Imprägnirung Anwendung findet, geht u. a. daraus hervor, dass Verf. selbst im Verein mit zwei Firmen bereits über 12 Mill. Kubikfuss Hölzer für Eisenbahnen-, Telegraphen- und Grubenverwaltungen imprägnirt hat, wobei Sachsen mit etwa 300,000 Kubikfuss betheilig ist. Lässt sich auch nicht in Abrede stellen, dass hin und wieder misslungene Versuche gemacht worden sind, so ist doch die Imprägnirung der Hölzer über die Lehrjahre hinaus und kann auf ihre positiven Erfolge verweisen.

Max Rösler¹⁾ (in Elbogen in Böhmen) macht zu vorstehender Arbeit Rütger's folgende Bemerkungen. Bei der Anwendung antiseptisch wirkender Substanzen mineralischer Natur komme es einzig und allein auf die Wirkung des Metalloxyds an, die begleitende Säure sei nur der Träger desselben und habe man besonders darauf zu achten, dass dieser Träger bei seinem nachherigen Freiwerden nicht selbst zerstörend auf die Holzfaser wirke. Die zur Imprägnirung bis jetzt überhaupt in Lösungen angewandten Metalle folgen sich, was ihre gährungsverhindernde Kraft anbelangt, etwa in folgender Reihe aufeinander: Quecksilber, Zink, Kupfer, Eisen. Der Verf. sieht von anderen Metallen, auch Erd- und Alkalisalzen ab, weil sie bedeutend schwächer und erst in so concentrirten Lösungen wirken, dass die vollständige Imprägnirung des Holzes mit denselben fast unmöglich ist. Da man von der Anwendung des Quecksilbers aus pecuniären und sanitären Rücksichten absehen sollte, ist gewiss das Zink, wie auch Rütgers sagt, das empfehlenswerthe Metall zu Imprägnirungsflüssigkeiten; ob aber die Salzsäure nach ihrem Freiwerden beim Imprägniren mit Chlorzink vollkommen harmlos erscheint und die vorzüglichen Wirkungen dieses Mittels durch ihre zerstörende Kraft nicht theilweise abschwächt, lässt sich wol nicht ebenso sicher behaupten. Vollkommen unschädlich dagegen wäre die Essigsäure, weil sie auch im freien Zustande die Holzfaser nicht im Mindesten verändert. Von allen organischen Imprägnierungsmitteln erklärt Rütgers das Kreosot als das vorzüglichste. Dass das Kreosot nicht nur gährungsverhindernd wirkt, sondern das damit imprägnirte Holz auch vor den Angriffen aller Arten Insecten schützt, ist wohl zu beachten. Ein Mittel nun, welches die schützenden und gährungsverhindernden Eigenschaften des Zinkoxyds und des Kreosots in sich vereinigte, bei dem überdies das Zink in einer, im freien Zustande der Holzfaser unschädlichen Säure gelöst wäre, böte also alles in diesem Fache nur Wünschenswerthe. Ein solches Mittel sei das rohe holzessigsaure Zinkoxyd, das man als „empyreumatische Holzbeize“ hie und da, aber eben nicht mit viel Glück, in den Handel zu bringen suchte²⁾. Der rohe Holzessig, namentlich wenn man ihm seinen Gehalt an Holzgeist durch fractionirte Destillation nicht entzogen hat, enthält neben harzigen Substanzen eine nicht unbeträchtliche Menge Kreosot, das auch bei der Bereitung des holzessigsauren Zinkoxyds in

1) Max Rösler, Polyt. Notizbl. 1868 p. 257; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 375.

2) Das holzessigsaure Zinkoxyd ist wiederholt und in neuerer Zeit wieder von Scheden (Jahresbericht 1859 p. 596 u. 1861 p. 641) zur Holzconservation vorgeschlagen worden.

Lösung bleibt. Diese Bereitung ist sehr einfach: Ein hohes Standgefäß wird, nachdem man unten am Hahne eine Lage Stroh gegeben, locker mit Zinkspänen und Abschnitzeln vollgeschichtet, roher Holzeßig darüber gegossen und dieser in gewissen Zeiträumen so oft unten abgezogen und oben wieder aufgeschüttet, bis der anfänglich ca. 5 ° B. zeigende Holzeßig durch Sättigung mit Zink ca. 15 ° B. schwer geworden ist. Das Mittel gehört also gewiss nicht zu den kostspieligen, Schwierigkeiten beim Imprägniren selbst kann es auch nicht machen, es handelt sich nur darum, dass im Interesse der Sache eine der Imprägnierungsanstalten Versuche mit dem Artikel anstellte.

S. Beer ¹⁾ (in New-York) liess sich zur Conservirung des Holzes die Behandlung desselben mit einer siedenden Lösung von Borax in Wasser patentiren. Dieselbe entfernt leicht und wirksam alle das Verderben herbeiführenden Substanzen, ohne die Holzfaser anzugreifen, welche im Gegentheil härter wird und weniger leicht Wasser aufnimmt, schützt das Holz vor Ungeziefer, macht es indifferent gegen die Feuchtigkeit oder Trockenheit der Luft und unverbrennlich. Das Verfahren wird folgendermaassen ausgeführt. In ein hölzernes oder eisernes Gefäß bringt man das Holz und soviel von einer gesättigten Lösung von Borax in Wasser, dass das Holz davon bedeckt wird; dann erhöht man durch Dampf oder auf andere Weise die Temperatur der Lösung bis zum Siedepunkt und erhält sie so 2 — 12 Stunden lang, je nach der Porosität und Dicke des Holzes; diese Operation wiederholt man mit einer neuen concentrirten Lösung von Borax in Wasser, wobei man das Holz jedoch nur halb so lange Zeit als vorher darin zu lassen braucht. Das Holz wird dann herausgenommen und sobald es trocken ist, ist es für den Gebrauch fertig. Man braucht keine sehr starke Lösung anzuwenden, eine solche ist jedoch vorzuziehen, weil man sie leicht wieder gebrauchen kann. Wenn dicke Hölzer zu behandeln sind, so ist es vorthailhaft, sie in gewöhnlicher Weise durchaus zu dämpfen und sie dann, während sie noch warm und nass sind, in den Trog einzulegen. Die dichtere und schwerere Boraxlösung wird dann schneller in die Poren des Holzes eindringen und die Operation beträchtlich abkürzen. Soll das Holz mit Theer, Theeröl oder ähnlichen Substanzen imprägnirt werden, so geschieht dies am besten, wenn das Holz gänzlich getrocknet ist. — Wenn das Holz ganz wasserdicht gemacht werden soll, so setzt man der Flüssigkeit bei der zweiten Operation Schellack, Harz oder über-

1) S. Beer, Gewerbebl. für das Grossherzogthum Hessen 1868 p. 169; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 184; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 399; Polyt. Centr. 1868 p. 1192; Polyt. Notizbl. 1868 p. 329.

haupt Substanzen zu, die in einer kochenden Boraxlösung löslich und nach dem Trocknen im kalten Wasser unlöslich sind.

Stubenrauch ¹⁾ (in Fürth) hat einen Vortrag über das Färben von Holz (und von Horn) veröffentlicht ²⁾.

1) Stubenrauch, Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 55 u. 64; Dingl. Journ. CXG p. 239; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1325; Polyt. Notizbl. 1869 p. 8.

2) Vergl. Karmarsch, Handbuch der mechan. Technologie 1866 4. Aufl. Band I p. 797.

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

Talg und fette Säuren.

Th. Wimmel¹⁾ (in Hamburg) ermittelte den Schmelzpunkt verschiedener Fette. Zur Ermittlung der Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette bedient man sich verschiedener Methoden: man bestimmt die Temperatur, bei welcher das Fett vollkommen flüssig oder durchsichtig wird und erhält in den meisten Fällen übereinstimmende Resultate. Manche Fette zeigen aber nach dem Verf. ein abweichendes Verhalten; Schweineschmalz, Rinds- und Hammeltalg werden erst durchsichtig bei einer Temperatur, welche wenige oder mehrere Grade höher ist als diejenige, bei welcher sie völlig dünnflüssig geworden sind, und Japanwachs verhält sich völlig umgekehrt. Einige Fette nehmen nach dem Schmelzen nur sehr langsam ihre volle Festigkeit wieder an und schmelzen, so lange sie weich sind, bei weitem leichter. Der Erstarrungspunkt fällt bei den Fetten überhaupt nicht mit dem Schmelzpunkte zusammen. Alle eigentlichen Fette (welche bei der Verseifung Glycerin liefern) erstarren unter gewöhnlichen Umständen bei einer Temperatur, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkte liegt und unterscheiden sich hierdurch scharf z. B. vom Bienenwachs und Wallrath, bei welchen das Erstarren gleich unter der Schmelztemperatur erfolgt. Bei diesem Erstarren tritt dann immer eine Temperaturerhöhung ein und oft ist dieselbe so bedeutend, dass sie fast den Schmelzpunkt erreicht. Dies erinnert lebhaft an viele ähnliche Erscheinungen, bei welchen man einen besonderen Zustand der Körper annimmt, den man, vielleicht nicht ganz treffend, mit Ueberschmelzung

1) Th. Wimmel, Poggend. Annal. CXXXIII p. 121; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 421; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1051; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 232.

bezeichnet hat. Die Fette können aber auch ohne Temperaturerhöhung erstarren. Erwärmt man z. B. Talg längere Zeit bis eben über den Schmelzpunkt (48°C.), so dass er ganz dünnflüssig, aber noch nicht ganz klar geworden ist (am besten gelingt dieser Versuch mit eben erstarrtem, also noch weichem Talg), so erstarrt er schon wieder bei $45 - 46^{\circ}$ und ohne Entwicklung von Wärme.

Für die einzelnen Fette ergaben sich bei zahlreichen Versuchen folgende Resultate:

	schmilzt bei	erstarrt bei	erwärmt sich dabei auf
Rindertalg, frischer . . .	43°C.	33°C.	$36 - 37^{\circ}\text{C.}$
„ „ älterer . . .	$42\frac{1}{2}$	34	38
Hammeltalg, frischer . . .	47	36	40—41
„ „ älterer . . .	$50\frac{1}{2}$	$39\frac{1}{2}$	44—45
Schweineschmalz . . .	$41\frac{1}{2} - 42$	30	32
Butter, frische . . .	$31 - 31\frac{1}{2}$	19—20	$19\frac{1}{2} - 20\frac{1}{2}$
Fassbutter . . .	$32\frac{1}{2}$	24	$25\frac{1}{2}$
Japanwachs . . .	$52\frac{1}{2} - 54\frac{1}{2}$	$40\frac{1}{2} - 41$	$45\frac{1}{2} - 46$
Cacaobutter . . .	$33\frac{1}{2} - 34$	$20\frac{1}{2}$	$27 - 29\frac{1}{2}$
Cocosöl . . .	$24\frac{1}{2}$	$20 - 20\frac{1}{2}$	22—23
Palmöl, frisches, weiches . . .	30	21	$21\frac{1}{2}$
„ „ frisches, härteres . . .	36	24	25
„ „ altes . . .	42	38	$39\frac{1}{2}$
Muscathbutter . . .	$43\frac{1}{2} - 44$	38	$41\frac{1}{2} - 42$
Bienenwachs, gelbes . . .	$62 - 62\frac{1}{2}$	erstarren gleich unter dem Schmelzpunkte ohne Erwärmung.	
„ „ weisses . . .	$63 - 63\frac{1}{2}$		
Wallrath . . .	$44 - 44\frac{1}{2}$		

Die Auflösung der sogenannten Wasserverseifung der Fette¹⁾ hat bekanntlich Schwierigkeit mancherlei Art in ihrem Gefolge. Besonders ist es der Druck von 15 Atmosphären (ca. 210 Pfd. pro Quadratzoll), den die Zersetzungskessel im Innern zu erleiden haben, welcher den Process bezüglich der Anlagekosten vertheuert. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass Eisen durch Fettsäuren leicht angegriffen wird und man daher gezwungen ist, Kupfer zur Anfertigung der Apparate zu nehmen, welches wieder einem starken Druck, namentlich bei höherer Temperatur, nicht so gut widerstehen kann. In Folge dessen war man gezwungen, den Kupferapparat von einer bedeutenden Wandstärke anzufertigen, wodurch derselbe einerseits durch unmittelbare Einwirkung des Feuers leichter beschädigt, anderseits aber auch sehr vertheuert wurde. Um diese Uebelstände zu beseitigen, construirte Leon Droux einen Apparat, der im vorigen Jahresberichte²⁾ beschrieben ist. Das Princip dieses Apparats besteht

1) Jahresbericht 1863 p. 664; 1864 p. 629.

2) Jahresbericht 1867 p. 703.

darin, den Druck, welchen die kupfernen Autoclaven im Innern erleiden, durch einen entsprechenden äussern Druck auszugleichen. Zu diesem Zwecke wird der die Fette enthaltende Kupferapparat in einen andern schmiedeeisernen gesetzt, welcher letztere zugleich als Dampfkessel dient und den für die Zersetzung des Fettes nothwendigen Dampf liefert. Hierdurch lastet auf dem Aeussern des Apparats derselbe Druck, welcher auch im Innern herrscht und man kann daher denselben mit dünner Wandung anfertigen lassen, ohne die Gefahr des Springens befürchten zu müssen. Das Zweckmässige dieser Construction, bemerkt hierüber H. Perutz¹⁾, wird gewiss Niemand verkennen, jedoch ist diese Verbesserung nicht vollkommen durchgeführt, da der äussere Eisenblechcylinder den kupfernen Cylinder nicht vollkommen umschliesst, indem der obere Theil des Kupferapparats, ungefähr ein Fünftel des Ganzen ausmachend, nicht vom Eisenblechcylinder umgeben ist, ohne dass der Grund hierzu ersichtlich wäre. Der Apparat würde durch die vollkommene Umhüllung des Apparats sehr verbessert werden. Ohne diese Umhüllung müsste dieser obere Theil des Apparats von entsprechend stärkeren Kupfertafeln angefertigt werden und würde selbst dies nur eine unvollkommene Aushilfe sein. Aber wenn auch diese Verbesserung ausgeführt wird, so sind doch die meisten Uebelstände unbeseitigt geblieben, welche durch die chemische und physikalische Reaction bei dem gleichzeitigen Einwirken von hoher Temperatur und hohem Druck von Wasser und Dampf auf die Fette entstehen; denn die Verbesserung am Droux'schen Apparat besteht eigentlich nur darin, dass die Explosionsgefahr verringert wird. Viel billiger als ein dem Drucke von 15 Atmosphären entsprechender einfacher Kupferkessel kann derselbe nicht zu stehen kommen, da der eiserne Kessel nicht unbedeutende Kosten verursacht. Wahrscheinlich aber kommt derselbe höher zu stehen. Alle Versuche, welche bis jetzt zur Zersetzung der Fette mittelst der Wasserverseifung unter hohem Druck und hoher Temperatur gemacht worden sind, haben ergeben, dass die Zersetzung nur eine höchst unvollkommene war und dass die gewonnenen Zersetzungsprodukte viel zu wünschen übrig liessen, indem der Schmelzpunkt der festen Säuren wie ihre Krystallisirungsfähigkeit verringert wurde, ausserdem aber secundäre Zersetzungsprodukte entstanden, welche Farbe und Geruch der Oelsäure, mit welcher sich dieselben mischten, sehr beeinträchtigten. Auch die Verseifbarkeit der letztern scheint zu leiden, so dass die so gewonnene Oelsäure sich in ihrer qualitativen Beschaffenheit der bei der Destillation gewonnenen und nicht sehr gesuchten Oelsäure nähert. Ebenso

1) H. Perutz, Wochenschrift des niederöstr. Gewerbevereins 1866 p. 284; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 223.

verliert das Glycerin viel von seinem süßen Geschmack, weil sich ein Theil davon in Acrolin und Essigsäure umwandelt. Um eine vollkommene Zersetzung herbeizuführen, hat man den Zersetzungsprocess auf 12 Stunden und noch mehr erhöht, aber auch ohne ein genügendes Resultat. Obschon die Zersetzung etwas vollkommener war, so hatten sich doch gleichzeitig die qualitativen Verhältnisse, welche eben besprochen worden, verhältnissmässig so verschlechtert, dass man schliessen musste, eine noch längere Zersetzungszeit sei noch weniger im Stande, die vorliegenden Uebelstände zu beseitigen. Dass sich die Fettsäuren und das Glycerin unter der Einwirkung einer hohen Temperatur und eines hohen Drucks zersetzen, d. h. secundäre Zersetzungsprodukte bilden, kann nach den darüber vorliegenden Erfahrungen nicht auffallend sein, indem sich die Temperatur von 200° zu sehr jener Temperatur nähert, bei welcher die Fette destilliren, während sie für das Glycerin, welches schon bei 150° zu destilliren beginnt, um 50° überschritten ist. Je höher die Temperatur ist, bei welcher ein organischer Körper unter gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur zu siedend und zu destilliren beginnt, desto leichter unterliegt derselbe, besonders bei hoher atomistischer Zusammensetzung, einer Zersetzung in secundäre Bestandtheile. Im Allgemeinen gilt hier das Gesetz, dass Schmelzpunkt und Destillationstemperatur um so höher liegen, je mehr Atome Kohlenstoff in einer organischen Verbindung enthalten sind und je weniger flüchtig dieselbe bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur ist. Da nun dieser Fall bei den Fettsäuren vorliegt, so ist es begreiflich, dass sich selbe bei einer Destillationstemperatur von 270 bis 280° , bei welcher nämlich die Stearinsäure zu destilliren beginnt, zersetzen. Aus diesem Grunde geschieht die Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfs von 250° , dessen Temperatur für die zuletzt aus dem Destillationskessel übergehenden Produkte auf 300 — 350° gesteigert wird. Der Dampf umhüllt hierbei gewissermaassen die Fettpartikelchen und treibt dieselben mehr mechanisch durch seine Spannung über. Dadurch ist es möglich, die Destillation bei einer niedrigeren Temperatur (bei 250°) zu beginnen, als dem eigentlichen Siedepunkte der Fettsäuren (nämlich 270 — 280°) entspricht. Ganz ohne Zersetzung geht es aber auch hierbei nicht ab, wie die zuletzt gelblich gefärbt übergehenden Produkte beweisen. Auch das Glycerin wird durch Erhitzen über 150° theilweise in Acrolin und Essigsäure verwandelt und man muss, um diese Zersetzung zu verhindern, die Destillation mit überhitztem Wasserdampf vornehmen, welcher das Glycerin unzersetzt übertreibt. — Betrachtet man nun diese Verhältnisse in Anwendung auf die Wasserverseifung und den Droux'schen Apparat, so haben wir hier allerdings nur eine Temperatur von 200° , während die beginnende Destillations-

temperatur der Fettsäuren ohne Dampf bei 270—280°, mit Dampf bei 250° liegt; dagegen haben wir ausserdem einen Druck von 15 Atmosphären, wodurch die geringere Temperatur vollständig ausgeglichen wird, da die Entstehung secundärer Zersetzungsprodukte durch starken Druck begünstigt wird.

Um eine schnellere und vollkommene Zersetzung herbeizuführen, hat man endlich auch versucht, die Fette mit Dampf zu kochen, sobald der gewünschte Druck im Apparat erreicht war. Zu diesem Zwecke befand sich am obern Theil des Zersetzungsapparats ein mit einem Hahn verschlossenes Rohr, welches dazu diente, den Dampf entweichen zu lassen, welcher in demselben Verhältnisse aus dem Dampf-generator zuströmte. Um zu verhindern, dass hierbei Fetttheile mit fortgerissen wurden und verloren gingen, leitete man diesen entweichenden Dampf in einen grössern eisernen Cylinder, wo die Dämpfe sich condensirten (welche Vorrichtung noch dadurch verbessert werden könnte, dass man anstatt eines Cylinders einen Wasserkühlapparat damit in Verbindung brächte, dessen Kühlwasser auf 60° erwärmt wird). Aber auch durch längeres Kochen wurde keine vollkommene Zersetzung erzielt und auch die andern Uebelstände wurden nicht beseitigt, und es ist daher auch zu bezweifeln, dass es mittelst des Droux'schen Apparats möglich sei, binnen 6 Stunden eine vollkommene Zersetzung zu erzielen. Die Hauptursache dieser Erscheinung liegt jedenfalls darin, dass, um eine schnelle Verseifung oder Zersetzung herbeizuführen, eine hohe Temperatur nicht günstig wirkt, indem dadurch die Berührung der aufeinanderwirkenden Körper, die ein verschiedenes spec. Gewicht haben, verhindert wird. Eine Folge davon ist, dass alle Seifenfabrikanten beim Beginn der Verseifung auf eine niedrige Temperatur und verdünnte alkalische Lösungen halten, bis die Seife den sogenannten Leim bildet, weil jeder Fabrikant weiss, dass bei concentrirten, alkalischen Lösungen, welche vermöge ihres hohen spec. Gewichts am Boden des Kessels lagern, keine schnelle und innige Berührung des Fettes mit dem Alkali möglich, in Folge dessen die Verseifung sehr verzögert wird, ja in besonderen Fällen gar nicht vollkommen auszuführen ist. Die an der Berührungsfläche zwischen Fett und Alkali sich bildende Seife umschliesst nämlich Theile von unverseiftem Fett, welche Massen dann in Form von erbsengrossen Körnern in der flüssigen Masse umherschweben und dem Alkali fast keinen Angriffspunkt mehr bieten, um die weitere Verseifung zu vollenden. Auf diesem Erfahrungssatz ist das vor einigen Jahren in Paris durch Mège-Mouriès¹⁾ eingeführte Verfahren der Verseifung der Fette basirt, durch Ueberführung der Fette in einen kugelförmigen, emulsionsartigen

1) Jahresbericht 1864 p. 640; 1865 p. 704; 1866 p. 655.

Zustand bei niedriger Temperatur, wodurch sie den darauf einwirkenden Alkalien eine grosse Oberfläche als Angriffspunkt bieten, die Verseifung vollkommen und schnell zu bewirken. Bei diesem Verfahren, welches bekanntlich bei 40 bis 45° C. ausgeführt wird, geschieht die Verseifung unter Hinzufügen einer ebenso hoch erwärmten Seifenlösung, welche 5—10 Proc. Seife enthält; es wird also die innige Berührung der Stoffe und der emulsionsartige Zustand durch die hinzugebrachten 5—10 Proc. Seife bewirkt, was bei der Wasserverseifung in Autoclaven bekanntlich nicht der Fall ist. Es ist daher bei letzterer nur eine geringe Berührung des Wassers, des Dampfes und der Fette möglich, und zwar an den Punkten, wo die nach ihrer Dichtigkeit ruhenden Säuren aufeinander lagern. Die Zersetzung in Glycerin und Fettsäuren wird daher fast nur an diesen Stellen stattfinden, so wie an den Punkten, welche der durch das Fett strömende Dampf eben berührt. Die in dieser Weise hergestellte Contactfläche ist im Verhältniss zur Masse des Fettes sehr gering; dass aber selbst diese geringe Berührungsfläche keine innige sein kann, geht offenbar aus der physikalischen Eigenschaft des Fettes hervor, sich nicht mit Wasser mischen zu lassen; um so weniger ist dies bei so hoher Temperatur der Fall, wo zwischen den beiden Flüssigkeitsflächen, Wasser und Fett, in Folge der Tension des Wassers, eine dazwischen befindliche Dampf-atmosphäre angenommen werden muss. Perutz behauptet daher, dass eine rationelle Zersetzung des Fettes in der bisherigen Methode (und auch im Droux'schen Apparat) nicht möglich ist. Die wenn auch unvollkommene Zersetzung, welche stattfindet, wird seiner Ansicht nach durch die das Fett durchströmenden Dampfbläschen bewirkt, welche sich in einem polaren Zustand befinden und die Kugelform haben, welches letztere auch bei der 45° stattfindenden Mège-Mouriès'schen Emulsionsverseifung stattfindet. Der Dampf wird elektrisch, sobald er sich an andern Körpern reiben kann; diese Reibung findet bei dem unter einem starken Druck die Fettmasse durchdringenden Dampf statt, und es ist daher begreiflich, dass dieser elektrische Dampf, sowie die von demselben eingeschlossenen Wassertröpfchen, welche sich gleichfalls im polaren activen Zustand befinden, leichter eine Zersetzung der Fette bewirken können, als das unter dem Fette befindliche Wasser, welches, wie wir oben nachgewiesen, in keiner vollkommenen Berührung mit den Fetten steht. Diese Gesichtspunkte bestimmten Perutz, ein Verfahren zu suchen, wodurch die früher berührten Uebelstände, namentlich die unvollkommene Zersetzung und Entstehung secundärer Zersetzungsprodukte, beseitigt wurden, ohne dass Kalk, Alkalien oder Säuren angewendet werden mussten. Dieses Ziel konnte nur erreicht werden durch Abkürzung der Einwirkung des hohen Druckes und der hohen Temperatur auf die Fette, so dass die

bisherige Zersetzungszeit von 8—16 Stunden, höchstens 2—4 Stunden in Anspruch nahm. In Folge dessen ist Perutz zu einem Verfahren gelangt, welches allen Ansprüchen entsprechen soll. Als Vortheile desselben bezeichnet er nach Versuchen im Kleinen folgende: 1. Abkürzung der Zersetzungszeit auf 1, höchstens aber auf 4 Stunden und in Folge dessen Ersparniss an Abnützungsmaterial, Arbeitslohn, Kohlen. 2. Ersparung jeder Art Säure; denn da weder Alkalien, noch alkalische Erden zur Anwendung gelangen, so bedarf es keiner Zersetzung durch Säuren. 3. Eine ganz vollkommene Zersetzung und vorzügliche Produkte: weisse, sehr leicht krystallisirbare feste Säuren, ein fast hellgelbes Elain, und ein kalkfreies, ziemlich concentrirtes Glycerin, welches wenig Reinigungskosten beansprucht. Perutz fordert schliesslich die Stearinkerzenfabriken auf, Versuche im Grossen mit seinem Verfahren anzustellen, über welches er sich zu weitern Aufschlüssen bereit erklärt.

Ueber die Stearinserie auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 sind eingehende Berichte veröffentlicht worden, so von J. Lawrence Smith¹⁾, von Alphons Fourcade²⁾, von Mortard³⁾ und von Alexander Bauer⁴⁾. Bei der nämlichen Gelegenheit sind auch amtliche Notizen über die Stearinkerzenfabrikation Italiens⁵⁾ in die Oeffentlichkeit gekommen.

L. Danckwerth⁶⁾ bespricht die hygienischen Verhältnisse der Stearinfabriken. Während seines langjährigen Betriebes von Stearinfabriken habe er die Beobachtung gemacht, dass die in den Räumen der Stearinsäureschmelzerei beschäftigten Arbeiter, sowie auch diejenigen, welche in den Localen, wo die Verseifung mittelst Kalk und die nachherige Zersetzung durch Schwefelsäure vorgenommen wird, beschäftigt sind, trotz guter Gesundheit bald ein bleiches und kränkendes Aeussere zeigen, während die in anderen Räumen derselben Fabrik, z. B. in der Lichtgiesserei und Seifensiederei beschäftigten Arbeiter ihre Frische bewahren. Bei näherer Nachforschung ergab sich, dass der Grund dieser Erscheinung die beim Kochen mit Dampf mechanisch fortgerissene, höchst fein zertheilte Stearinsäure ist, welche sich überall auf den mit starkem Hanfbind-

1) Rapports du Jury international, Paris 1868 Tome VI p. 174.

2) Ibid. VII p. 166.

3) Ibid. VIII p. 380.

4) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868 VI. Chemische Industrie (Classe: 51, 9, 25, 46 u. 44) p. 241.

5) L'Italie économique en 1867. Florence 1867 p. 99.

6) L. Danckwerth, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 86; Bullet. de la soc. chim. 1868 IX p. 333; Polyt. Centralbl. 1868 p. 431; Polyt. Notizbl. 1868 p. 52.

faden umwickelten Dampfrohren, sowie auch an den Stellen, wo sich in diesen Räumen Balken oder sonst vorspringende Gegenstände befinden, in ziemlich starker Masse ablagert. Es ist erklärlich, dass die Stearinsäure in diesem höchst fein zertheilten Zustande beim Athmungsprocess in die Lungen der Arbeiter gelangt und so den Hauptgrund der auffallenden Benachtheiligung ihrer Gesundheit bildet. Da der Verf. nirgends diese, vielleicht schon anderweitig beobachtete Thatsache erwähnt fand, hielt er es (mit völligem Rechte) für geeignet, dieselbe zu veröffentlichen, um die Fabrikanten zu veranlassen, eine gute Luftventilation in den erwähnten Localitäten mit grösserer Gewissenhaftigkeit als bisher zu überwachen.

Petroleum.

Während Pelouze und Cahours¹⁾ als den leichtflüssigsten Bestandtheil des amerikanischen Petroleum das Amylhydrür $C_{10}H_{12}$ und eine geringe Menge einer zwischen $+5$ und $+10^{\circ}C$. siedenden Flüssigkeit gefunden hatten²⁾, fand Eug. Lefèbvre³⁾ neuerdings im Rohpetroleum einen noch weit flüchtigeren, allerdings nur in geringer Menge auftretenden Bestandtheil. Beim Destilliren von 1000 Kilogr. Petroleum entwichen aus dem 25 Millim. langen Schlangenrohr uncondensirte Dämpfe, obgleich das Wasser im Condensator zum Theil gefroren war. Durch theilweise Condensation bei Einleiten dieser Dämpfe in ein Gemisch von Eis und Salz wurden ca. 10 Liter einer Flüssigkeit erhalten, die bei etwa $-3^{\circ}C$. siedete; diese wurde in einem Apparat rectificirt, der mit zwei Schlangenhöhen in Verbindung stand, von denen die eine auf 0° , die andere auf $-20^{\circ}C$. abgekühlt war; das Produkt, das sich in der zweiten Röhre condensirte, hatte einen Siedepunkt von ca. $-17^{\circ}C$. Es ist kein reiner Körper, sondern besteht aus ca. 65 bis 75 Proc. Propylhydrür C_6H_8 und 30 bis 35 Proc. Butylhydrür C_8H_{10} , welches letztere bei 0° siedet, so dass der Siedepunkt des erstern zwischen -25° und $-30^{\circ}C$. liegen wird. Das specifische Gewicht der so erhaltenen Flüssigkeit war bei $+25^{\circ}C$. = 0,613, es ist dieselbe also die specifisch leichteste aller bekannten tropfbaren Flüssigkeiten. Das spec. Gewicht in gasförmigem Zustande, das theoretisch 1,52

1) Jahresbericht 1863 p. 672.

2) Eug. Lefèbvre, Compt. rend. LXVII p. 1353; Monit. scient. 1868 p. 116; Deutsche Industriezeitung 1869 p. 46.

3) Ronalds hat indessen — Jahresbericht 1866 p. 670 — in den flüchtigsten Antheilen des amerikanischen Petroleum bereits Aethylhydrür C_4H_6 und Propylhydrür C_6H_8 nachgewiesen.

D. Redakt.

betragen sollte, wurde zu 1,60 gefunden. Das bei -17°C . siedende Produkt eignet sich sehr gut, um Quecksilber zum Gefrieren zu bringen; bläst man mit einem Blasebalg darauf, so erhält man leicht -25 bis -30°C . und im luftleeren Raum selbst -45°C . Die bei -10 bis -15°C . siedenden Gemische von Butyl- und Amylhydrür liessen sich sehr gut zur Hervorbringung localer Anästhesie (Unempfindlichkeit einzelner Theile des menschlichen Körpers gegen Schmerzen) benutzen. Wenn man die Flüssigkeit tropfenweise auf die Haut fallen liess und leicht darüber hinblies, um die Verdampfung zu beschleunigen, so erzielte man in 2 bis 3 Minuten eine Unempfindlichkeit gegen Schmerzen, die ebenso lange anhielt.

M. B. Silliman¹⁾ untersuchte ein dickes Petroleum, welches im amerikanischen Handel unter dem Namen *Surface Oil* sich findet und aus dem District Santa Barbara in Californien stammt. Das Rohöl ist in Masse fast schwarz, in sehr dünnen Schichten bräunlichgelb, bei gewöhnlicher Temperatur von der Consistenz des Steinkohlentheers, aber von nur schwachem Geruch. Sein specifisches Gewicht = 0,980. Bei der Destillation bis zur Trockne lieferte es

Oel von 0,890—0,900 spec. Gewicht	69,82 Proc.
Koks, Wasser und Verlust . . .	30,18 "
	<hr/> 100,00

Das Oel liess sich durch fractionirte Destillation in folgende Produkte spalten:

Naphta	von 0,760 spec. Gewicht	11,33
Leichtes Oel	" 0,885 " "	66,22
Schweres Oel	" 0,893 " "	12,67
" "	" 0,921 " "	3,56
Verlust		<hr/> 6,22
		100,00

Paraffin konnte in dem Oel nicht nachgewiesen werden. Silliman's Versuche zeigen von neuem, dass die schweren und naphtafreien Petroleumsorten bei der Destillation unter Elimination von Kohlenstoff in Form von Koks naphtahaltige Oele liefern.

Ad. Ott²⁾ (in New-York) liefert folgende Notizen über Erdöl. Im Jahre 1865 gab es in Venango County in Pennsylvanien, dem am meisten Oel liefernden District in Amerika, 741 Oel spendende und 2328 verlassene Schächte. Die Zahl der Raffinerien betrug im Beginn von 1866 im Gebiet der Vereinigten Staaten 194. Dieselben be-

1) M. B. Silliman, *Chemic. News* 1868 No. 436 p. 171; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 X p. 77.

2) Ad. Ott, *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 255; *Polyt. Centr.* 1868 p. 919.

zahlten für das Halbjahr vom 30. Juni 1865 bis zum 1. Januar 1866 eine Steuer von 2,794,023 Dollars 77 Cents für 13,970,062 Gallons raffiniertes Oel. Im Allgemeinen stimmen die amerikanischen Oele, was das äussere Ansehen, den Geruch etc. anbetrifft, fast sämmtlich mit einander überein; nur diejenigen gewisser Theile Canadas und Kentuckys zeichnen sich durch einen unangenehmen, vielleicht von einer Schwefelverbindung herrührenden Geruch aus. Hinsichtlich des specifischen Gewichtes variiren sie aber zwischen ungefähr 30 Graden der Baumé'schen Scala. Selbst das aus einer und derselben Quelle hervorsprudelnde Oel ist nicht immer gleich schwer. Tiefe Brunnen ergeben ein sehr reines, aber leichtes Oel. Schwere Oele nennt man solche von einem grösseren specifischen Gewicht als 0,8538; sie dienen als Antifrictionsmittel. Die zur Bereitung von Photogen dienenden sind stets von einem geringeren specifischen Gewicht. (Petroleum von 25° B. wiegt per Gallon 7 Pfd. 9 Unzen amerikanischen Gewichts; solches von 30° B. 7 Pfd. 5 Unzen; solches von 40° B. 6 Pfd. 15 Unzen.) Der Verf. hat im Folgenden verschiedene Oelsorten nach ihrem specifischen Gewicht zusammengestellt; die Zahlen sind Grade der Baumé'schen Scala.

<i>Mecca Oil</i> , Ohio	26	— 28
<i>French Creek</i> , Pennsylvanien . .	28	— 31½
<i>Alleghany River</i> „	34	— 39
<i>Oil Creek</i> „	43	— 47
<i>Pit-hole Creek</i> „	49½	— 57
<i>Burning-Spring</i> , West-Virginien	42	— 43
Enniskillen, West-Canada . . .	42	— 43
Provinz von Neu-Braunschweig	23	— 36

Der Verf. erhielt durch Destillation eines Oeles von 45° B. von *Oil Creek*, welches in der Sommerhitze kein brennbares Gas entwickelte:

Naphta von 55° B.	17,5
Kerosin von 40° B.	39
Paraffinhaltiges Schmieröl . .	41
Paraffin (ausserdem)	2
Koks	0,8
	<hr/> 100,3

Die Leuchtöle werden je nach ihrer Farbe in vier Qualitäten eingetheilt; die beste Sorte ist die als „*standard white*“ bekannte; die zweit beste heisst „*prima light straw to white*“; die dritt beste wird „*light straw to white*“ genannt und die geringste „*straw colour*“. Der Unterschied im Preise beträgt von 1½ bis zu 1 Cent für jeden Baumé'schen Grad. Die gegenwärtig (März 1868) zu New-York notirten Preise sind in Currency, Gold à 140: für rohes Oel ohne Gebinde 12¾ bis 13¼ Cents per Gallon, für solches mit Gebinde 17¾

bis $18\frac{1}{4}$ Cents; für raffiniertes, in Bond befindliches Oel $23\frac{1}{2}$ bis $26\frac{1}{2}$ Cents, und für raffiniertes, frei, 40 bis 41 Cents. Naphta wird das erste, rohe Produkt der Destillation genannt; bei der Regierung gilt das zwischen 0,735 und 0,726 specifischem Gewicht (entsprechend 60 bis 62° B.) schwankende Oel als solche. Benzin (fälschlich Benzol) heisst der aus der Naphta durch Destillation erhaltene und mit Schwefelsäure behandelte Kohlenwasserstoff. Noch leichtere Hydrocarbure sind das Gasolin (mit dem Siedepunkt von 50° C.), das Chymogin (Propylhydrid?) und Rhigolin. Das erstere wird von Prof. Vande-
weyde zur Eiszerzeugung benutzt; die beiden letzteren werden als Anästhetica angewendet. Petroleum von 42° B. liefert sehr wenig Naphta, solches von 46° B. aber 15 Proc.; an Leuchtöl werden 75 bis 80 Proc. daraus gewonnen; der Rückstand in der Retorte beträgt nur $2\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. Kerosinöle, deren Entflammbarkeit unter 43,3° C. liegt, sollen nach dem Gesetz nicht in den Handel gebracht werden.

M. Chevalier¹⁾ giebt in seiner Einleitung zum Jurybericht über die Pariser Ausstellung vom Jahre 1867 eine Schilderung der Petroleumfrage von der wirthschaftlichen Seite. und Daubrée²⁾ in ihren statistischen Verhältnissen und über das Vorkommen des Petroleums (Nordamerika, Frankreich, Spanien, Portugal, der Provinz Hannover, Galizien, Croatien und Dalmatien, Russland, Persien, Cuba, Birma, Trinidad). *L'Italie économique* ³⁾ bringt statistische Notizen über das Vorkommen des Petroleums in Italien ⁴⁾. Nach Handelsnachrichten ⁵⁾ ist auch Südamerika reich an Petroleum. Man hat es in Peru und in den oberen Provinzen der argentinischen Republik gefunden und neuerdings auch in Bolivia, hier aber, nach dem Bericht des Bergingenieurs F. Hurss, in eben so mächtiger Fülle wie in Pennsylvanien. Die drei Hauptquellen von Cuazuti, Plata und Piguirainda bilden einen Oelbach von etwa 6 Zoll Tiefe und 7 Fuss Breite. Die Masse Petroleum, welche aus diesen drei Quellen ausströmt, ist so bedeutend, dass Hurss alles Bohren für überflüssig hält. Er fand in einem Umkreis von etwa 14 Leguas ausser jenen drei laufenden Quellen noch acht andere, die eben so reichhaltig waren wie die von Cuazuti. Hurss und mit ihm E. Hansen erhielten auf 10 Jahre von der Regierung ein für ganz Bolivia giltiges Privilegium und hoffen

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 I p. LXXXV (in der deutschen Bearbeitung von J. E. Horn. Stuttgart 1869 p. 59).

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 V p. 68.

3) *L'Italie économique*. Florence 1867 p. 227.

4) Vergl. ferner Monit. scientif. 1868 p. 519 u. Engineer XXV p. 243.

5) Deutsche Industriezeitung 1868 p. 400.

bald den gesammten Bedarf Südamerikas decken zu können; leider stellen sich dem Exporte sehr bedeutende Hindernisse entgegen.

Ueber die Entzündbarkeit des Petroleums¹⁾ hat T. Allen²⁾ (in Rhode Island-Union) eingehende Versuche angestellt. Die flüchtigsten Destillationsprodukte des Petroleums, die bei 66 bis 71° C. übergehen und als Naphta, Benzol u. s. w. bezeichnet werden, finden nur eine unbedeutende technische Verwendung, sind daher fast werthlos und werden in Folge dessen vielfach dem guten Brennpetroleum, in Amerika „Kerosene“ genannt, zugesetzt. Man hat sogar durch Vermischung von Naphta und Destillationsrückständen Mischungen hergestellt, welche in Ansehen und spec. Gewicht gutem Petroleum fast gleich kommen, durch das Arkometer von demselben nicht zu unterscheiden sind und sich nur durch ihre ausserordentlich leichte Entzündbarkeit erkennen lassen. Um die Entzündbarkeit verschiedener Oele zu untersuchen, stellte Allen Schälchen, die mit Proben davon gefüllt waren, über ein durch eine Spiritusflamme erwärmtes Wasserbad, dessen Temperatur allmähig von 15 bis 100° C. gesteigert wurde. Während der Erwärmung wurden in kurzen Zwischenräumen brennende Zündhölzchen an die Oberfläche der Flüssigkeit in jedem Schälchen gehalten. Die Temperatur, bei welcher sich hierbei die Oele entzündeten, betrug zwischen 26 und 72° C.; die leichten Flammen, die, ähnlich wie bei Spiritus, auf der Oberfläche des Oeles sich hinbewegen, lassen sich durch starkes Daraufblasen leicht auslöschen. So lange die zur Entzündung nöthige Temperatur nicht erreicht ist, lässt sich das brennende Zündhölzchen durch Eintauchen in das Oel leicht auslöschen. Die durchschnittliche Temperatur, bei welcher die Proben genug Dampf entwickelten, um sich entzünden zu lassen, betrug nahe 52° C.; Petroleumsorten, die sich *unter* dieser Temperatur entzünden, sollten zum Brennen in Lampen nicht verwendet werden. Zunächst wurde nun weiter untersucht, wie hoch die Temperatur des Oeles stieg, wenn dasselbe in Lampen verbrannt wurde; es ergab sich, dass diese Temperatur beim Brennen in gläsernen Lampen um ca. 3 bis 4° C., beim Brennen in Metalllampen um 5 bis 6° C. gegen die des betreffenden Zimmers stieg, so dass dieselbe auch im schlimmsten Fall noch weit unter der mittleren Entzündungstemperatur von 52° C. blieb. Da die Dämpfe eines erhitzten Mineralöles nur in Folge ihrer Verbindung mit dem Sauerstoffe der

1) Jahresbericht 1867 p. 725.

2) T. Allen, *Bullet. de la société d'encouragement* 1868 p. 433; *Deutsche Industriezeitung* 1868 p. 437; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 344; *Hess. Gewerbebl.* 1868 p. 386.

Luft sich entzünden, so kann eine Explosion nur eintreten, wenn diese Dämpfe vor der Berührung mit einem brennenden Zündhölzchen sich mit der atmosphärischen Luft gemengt haben. In einer mit Oel gefüllten Lampe ist kein Raum für die Verbindung des Oeldampfes mit Luft; es gelang daher niemals, mit einer gefüllten Lampe, selbst wenn das Oel bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzt wurde, eine Explosion durch ein vor die offene Mündung der Lampe gehaltenes brennendes Zündhölzchen hervorzurufen. Durch die Erhöhung der Temperatur wurde nur die Dampfbildung gesteigert, welche eine vergrößerte Erhöhung des Flammenstrahles bewirkte. Es ist also keine Explosion zu befürchten, so lange die Lampen *voll* sind, selbst wenn sie explodirbare Oele enthalten, und es ergibt sich daraus die Regel, dass jede Lampe, die eine leicht entzündbare Flüssigkeit enthält, stets möglichst voll gehalten werden muss. Weitaus die meisten Explosionen von Petroleumlampen sind beim Nachfüllen der brennenden Lampe vorgekommen, wobei also der Oelbehälter ein Gemisch von Oeldämpfen und Luft enthielt. Allen's Versuche ergeben nun, dass bei Anwendung von Oel, welches nicht bei unter 51 bis 52° C. brennbare Dämpfe entwickelt, eine ganz schwache Explosion durch ein brennendes Zündhölzchen sich höchstens dann erreichen lässt, wenn man die Lampe heftig schüttelt, um den Oeldampf innig mit Luft zu mischen, und zugleich das Oel künstlich erwärmt. Wurde das Oel auf 71° C. erwärmt, so füllten die Dämpfe den Oelbehälter vollständig an und vertrieben die Luft daraus, so dass die brennenden Zündhölzchen darin erloschen. — Bei hoher Temperatur zersetzt sich das Petroleum in Kohlenstoff und Wasserstoff, welche Kohlenwasserstoffgas bilden. Mit der dreifachen Menge atmosphärischer Luft gemengt, liefert dieses Gas eine ruhig brennende Flamme, mit der 4- oder 5fachen Menge Luft gemengt, entzündet es sich, namentlich wenn die Mischung eine innige ist, bei Annäherung einer Flamme, in allen seinen Theilen gleichzeitig, unter plötzlicher heftiger Ausdehnung, — es entsteht eine Explosion. Zur Verhütung der Explosion von Lampen muss also die Bildung eines Gemisches von Oeldampf und Luft in den angegebenen Verhältnissen verhindert werden und dies lässt sich dadurch erreichen, dass man den Oelbehälter beim Anzünden der Lampe stets voll erhält.

Hierbei ist immer vorausgesetzt, dass das Petroleum nur eben die nöthige Menge leicht flüchtiger Bestandtheile, d. h. Naphta enthält. Bei zu geringem Gehalt an solchem ist das Oel schwieriger entzündbar und raucht; bei zu hohem Gehalt wird es zu leicht entzündlich und feuergefährlich. Nachdem durch den Versuch nachgewiesen worden war, dass die Naphta bei gewöhnlicher Temperatur so viel Dämpfe entwickelt, dass sie sich sofort entzünden lässt, brachte man eine

damit gefüllte Schale in eine Kältemischung von Schnee und Salz; bei dieser niedrigen Temperatur entzündete sich die Naphta mit gleicher Heftigkeit, ebenso wenn man unter die Flüssigkeit noch Schnee mischte; bei einer Lufttemperatur von -10° C. brannte die entzündete Masse auf dem Schnee fort, selbst wenn Schnee darüber geworfen wurde. Nur durch Entziehung von Luft, durch Ersticken mit feuchter Erde oder Sand lässt sich brennende Naphta löschen. Dieser Körper ist also im höchsten Grade feuergefährlich und ertheilt diese Eigenschaft auch dem Rohpetroleum, dem es in beträchtlicher Menge beigemischt ist. In einem Weissblechgefäß von dem Fassungsraume einer gewöhnlichen Lampe lieferte ein einziger Tropfen Naphta genügend Dampf für eine Explosion, wie sie nur das leichtentzündlichste Theeröl hervorbringen kann, das im Handel vorkommt. Ein gutes Brennpetroleum, mit dem man an sich nicht die geringste Spur einer Explosion erhalten konnte, liess sich nach Zusatz eines Tropfens Naphta durch ein brennendes Zündholz in den meisten Fällen so heftig entzünden, wie eine kleine Menge Schiesspulver. Die Verbrennung beschränkte sich stets auf den von der Naphta gebildeten Dampf, ohne dass das Brennöl selbst entzündet wurde und ohne Anschein von Gefahr. Bei allen Unglücksfällen durch Explosion von Lampen schienen die Zerstörungen nie durch die mechanische Kraft der Explosion, sondern nur dadurch verursacht worden zu sein, dass höchst brennbare Flüssigkeiten auf entzündliche Stoffe in der Nähe verbreitet wurden. Auch dadurch, dass brennende Lampen herabstürzten und zerbrachen, sind Unglücksfälle hervorgerufen worden. Um das Verhalten von Petroleum in diesem Falle zu untersuchen, goss man aus einer brennenden Lampe gutes Oel, das sich erst bei 51 bis 52° C. durch ein brennendes Zündholz entzündete, auf den Boden und liess dann den brennenden Docht darauf fallen. Dieser brannte fort und die Flamme verbreitete sich in einem allmähig wachsenden Kreis über das Oel; es entzündete sich aber nicht die ganze Flüssigkeit auf einmal, wie dies bei leicht entzündlichen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Um die Einwirkung des brennenden Petroleums auf baumwollene Kleidungsstücke zu untersuchen, tränkte man ein Stück Kattun mit gutem Brennpetroleum und brachte es mit einer Lampenflamme in Berührung. Es erforderte einige Zeit, bis die Temperatur des Oeles auf 51° C. stieg und als die Flamme sich über den Stoff zu verbreiten begann, brauchte man nur darauf zu blasen, um sie auszulöschen. Mit Petroleum getränkt, entzündete sich der Kattun langsamer als nicht getränkt, die Flamme war aber allerdings intensiver. Mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Alkohol getränkt, entzündete sich der Stoff dagegen mit erschreckender Heftigkeit augenblicklich auf seiner ganzen Fläche.

R. Peltzer¹⁾ hat Versuche über die Entflammbarkeit verschiedener Destillationsprodukte aus pennsylvanischem Petroleum, sowie aus Schieferöl (*essence de schiste*) von Autun (Dép. Saone und Loire) angestellt, deren Ergebnisse folgende sind:

<i>Petroleum.</i>		<i>Schieferöl.</i>	
Spec. Gew.	Entflammbarkeit. Entzündet sich bei	Spec. Gew.	Entflammbarkeit Entzündet sich bei
0,643	— 21° C.	0,769	— 12° C.
0,685	— 21° "	0,791	+ 19° "
0,700	— 19° "	0,805	35° "
0,740	+ 15° "	0,814	48° "
0,748	+ 16° "	0,823	60° "
0,750	+ 17° "	0,841	80° "
0,760	35° "	0,851	86° "
0,775	45° "	0,880	98° "
0,783	50° "	Fraction, die bei 15° C.	
0,792	75° "	fest wurde	
0,805	90° "	Rohes Schieferöl von	
0,822	110° "	0,882	
0,831	95° "		
0,848	70° "		
0,850	56° "		
Rohpetroleum 0,802	15° "		
Rückständige Schweröle			
von der Darstellung			
des Leuchtöls . . .	173° "		
Paraffin von 54°			
Schmelzpunkt . . .	221° "		

Diese Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass die Oele in einer kleinen Schale, in welche ein Thermometer reichte, in einem Wasser- oder Paraffinbad erhitzt wurden und ein dünner brennender Docht an die Oberfläche des Oeles gehalten wurde. Die untersuchten Petroleumproben sind von möglichst verschiedener Darstellung, theils direct von den Kühlschlangen im Grossbetrieb herstammend, theils Fractionen in kleineren Retorten angestellter Destillationen, theils auch durch Verdunstenlassen specifisch leichterer Gemische gewonnen. Die zwei ersten Proben vom specifischen Gewicht, 0,643 und 0,686, entzündeten sich noch bei einer Temperatur von 21° C. unter Null, dann vermindert sich die Entflammbarkeit bis zur Dichtigkeit 0,822 und

1) R. Peltzer, Dingl. Journ. CLXXXIX p. 61; Fürther Gewerbezeitung 1868 p. 71; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1246; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 295.

nimmt von diesem Punkte an wieder zu. Das Auffallende dieser Thatsache findet eine Erklärung in der durch die Versuche bestätigten Annahme, dass die hohe Temperatur, welche erforderlich ist, um Oele von der Dichtigkeit über 0,822 zu destilliren, genügt, um eine theilweise Zersetzung der in der Retorte sich befindenden höher siedenden Oele zu bewirken. Die Schieferölproben stammen von einer Destillation im Kleinen; sie wurde in einer 10 Liter haltenden gusseisernen Retorte mit behandelten Oelen von Autun über freiem Feuer bewerkstelligt. Die bedeutend grössere Entflammbarkeit der den Petroleumprodukten in der Dichtigkeit entsprechenden Proben ist auffallend; übrigens giebt auch Marx (in Stuttgart) für ein Schieferöl, welches er nicht näher bezeichnet, die Entflammbarkeit bei 18° C. an. Auch bei den Schieferölen geht aller Wahrscheinlichkeit nach bei hoher Temperatur eine ähnliche Zersetzung vor sich, nur in einem weniger auffallenden Maass als beim Petroleum.

Der zum Aufbewahren des Petroleums dienende Apparat von Bizard und Labarre¹⁾, der einen Techniker Ckiani zum Urheber haben soll, ist nun²⁾ in etwas veränderter Form abgebildet und beschrieben worden.

L. Danckwerth³⁾ (in St. Petersburg) äussert sich über die Wirkung des Petroleums auf die Gesundheit der Arbeiter in den Petroleumraffinerien. Im Jahre 1862 wurde dem Verf. durch den Fürsten B. Galitzin die Aufsicht über eine kleine Petroleumraffinerie übertragen, welche bisher aus dem Theer der Bogheadkohle Mineralöle dargestellt hatte, seit einiger Zeit jedoch sich mit der Destillation von Rohpetroleum beschäftigte. Die Fabrik war während des Sommers ausser Betrieb und sollte im Laufe des Winters 1000 Fass Petroleum verarbeiten. Vier Wochen nach dem Beginne der Arbeit klagte der Destillateur sowie einige der in diesen Räumen beschäftigten Arbeiter über juckende Beulen, welche sich auf der Haut ihres Körpers, besonders an den Beinen, gebildet hatten. Die Besichtigung zeigte dann auch, dass das Petroleum in Folge der Reizung, welche es auf den menschlichen Körper ausübt, im Vereine mit den Reibungen der Kleidungsstücke, welche mit Petroleum gesättigt erschienen, haselnussgrosse, durchsichtige weisse Beulen auf der Hautoberfläche erzeugt hatte, welche durch öfteres kaltes Baden und Waschen mit Seife nach Verlauf von 9 Tagen gänzlich verschwanden.

1) Jahresbericht 1866 p. 667.

2) Annal. des mines 1867 XI p. 185; Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 Août p. 465, 471; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 465; Polyt. Centralbl. 1868 p. 465.

3) L. Danckwerth, Dingl. Journ. CLXXXVII p. 271; Polyt. Centralbl. 1868 p. 556; Polyt. Notizbl. 1868 p. 93.

Der Verf. controlirte daher die Arbeiter hinsichtlich der Ausführung dieser öfter vorzunehmenden Reinigungscur und fand, dass ein zweimal wöchentlich angewandtes Dampf- oder auch kaltes Bad den sichersten Schutz dagegen gewährt. Uebrigens stellte es sich heraus, dass die Gewohnheit auch hier ihre Macht ausübt und später die Arbeiter weniger belastigt werden. Neuerdings theilte nun W. Peters mit, dass er die gleiche Beobachtung, sowol am Kaukasus als in der Krim, an den bei den Oelbrunnen beschäftigten Arbeitern gemacht habe. Diese Thatsache, sowie die vorzügliche Heilung rheumatischer Schmerzen durch Bedecken des kranken Körpertheils mit der von Petroleum und Petroleumgas durchdrungenen Erde, welche in der Nähe der Schlammvulkane sich findet, war den Abaschen lange vor der Eroberung des Kaukasus durch die Russen bekannt.

Jeunesse¹⁾ bespricht die in Nordamerika geltenden Bestimmungen in Betreff der Entzündlichkeit der mineralischen Oele. In den Vereinigten Staaten, wo das Petroleum in so enormer Menge verbraucht wird, besteht das Gesetz, dass kein Petroleum verwendet werden darf, welches unterhalb $43,5^{\circ}$ C. sich entzünden lässt, d. h. das Petroleum darf, bis zu dieser Temperatur erwärmt, kein entzündliches oder in Vermischung mit Luft explosives Gas entwickeln. Eine Folge dieses Gesetzes ist, dass die Bewohner der Vereinigten Staaten sich ohne die mindeste Besorgniss der mineralischen Oele bedienen, weil sie wissen, dass dieselben der „amerikanischen Probe“ unterworfen worden sind. Eine andere Folge dieses Gesetzes ist aber, dass die natürlichen oder unvollkommen raffinierten Oele ausgeführt und auf die europäischen Märkte gebracht werden. In England hat man im Jahre 1862 ein Gesetz angenommen, nach welchem die Oele nicht unter $37,5^{\circ}$ entzündlich sein dürfen; aber dieses Gesetz ist ein todter Buchstabe geblieben und es ist jetzt die Rede von einem neuen Gesetzesvorschlage, nach welchem die Mineraltemperatur, bei welcher das Oel sich entzünden darf, auf $43,5^{\circ}$ festgesetzt werden soll, wie in Amerika. Durch die Annahme dieses Grades will man einerseits der Forderung der Rheder, welche, indem sie den Verbrauch der amerikanischen Oele zu vermehren wünschen, das Fortbestehen der Vorschriften von 1862 beanspruchten, und andererseits dem Verlangen der Fabrikanten von Leuchtölen aus Stein- und Bogheadkohle, welche den Wunsch hegen, dass die Minimaltemperatur für die Entzündlichkeit auf $55—56^{\circ}$ C. erhöht werden möge, weil dann ihre Produkte mit

1) Jeunesse, *Annal. de Génie civil* 1868 Juillet p. 493; *Bullet. de la soc. chim.* 1868 X p. 329; *Dingl. Journ.* CXC p. 498; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1465.

den amerikanischen Oelen concurriren könnten, nach Möglichkeit entsprechen.

Unterm 13. December 1867 hat das k. Polizeipräsidium in Berlin ¹⁾ eine Verordnung über die Aufbewahrung von Petroleum ²⁾ erlassen.

Paraffin- und Solarölindustrie.

B. Hübner ³⁾ (in Rehmsdorf bei Zeitz) macht vorläufige Mittheilungen über Verbesserungen in der Fabrikation des Paraffins aus Braunkohlentheer. Bisher wurde das Paraffin auf folgende Weise gewonnen. Der Theer wurde destillirt und das Destillat in einen flüssigbleibenden und einen erstarrenden Theil zerlegt. Der letztere wurde entweder, ohne weitere Behandlung, roh in möglichst kühlen Räumen zur Krystallisation bei Seite gesetzt; nachdem diese erfolgt, wurden die festen Kohlenwasserstoffe, denen er seine Consistenz verdankt, durch Centrifugen und Pressen von den beigemengten Paraffinölen getrennt, einer Behandlung mit kaustischem Natron und Schwefelsäure unterworfen, dann abermals destillirt, das erstarrende Destillat durch Pressungen mit den flüchtigsten, farblosen, flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Braunkohlentheer gereinigt, resp. entfärbt, oder aber, der erstarrende Antheil des Destillats aus dem Theer wurde direct mit kaustischem Natron und Schwefelsäure behandelt, einer erneuten Destillation unterworfen, das Destillat zur Krystallisation gestellt und die aus den krystallisirten Massen ebenfalls durch Centrifugen oder Pressen abgeschiedenen festen Kohlenwasserstoffe wurden durch Pressungen mit den oben gedachten flüssigen Kohlenwasserstoffen gereinigt. In beiden Fällen ging der Paraffingewinnung eine zweifache Destillation desselben voraus. Verschiedene Erscheinungen deuten darauf hin, dass jede derselben insofern einen nachtheiligen Einfluss auf die festen Kohlenwasserstoffe ausübt, als ein sehr grosser Theil davon bei den hohen Destillationstemperaturen in weniger werthvolle, flüssige Kohlenwasserstoffe, ein anderer in zwar wiederum feste zerfällt, die aber einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als diejenigen, aus welchen sie entstanden und deshalb gleichfalls von geringerem Werthe sind.

1) Dingl. Journ. CLXXXIX p. 431; Polyt. Centr. 1868 p. 831.

2) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 727.

3) B. Hübner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin 1868 p. 183; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 240; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 331; Polyt. Centr. 1868 p. 1175; Chem. Centralbl. 1869 p. 14; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 120; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 274.

Um diese Umbildungen und Zersetzungen wenigstens theilweise zu vermeiden, hat der Verf. anstatt der aus dem Theer ausgeschiedenen Paraffinmassen diesen selbst einer geeigneten Behandlung mit Schwefelsäure und nach Trennung von der letzteren einer Destillation über einige Procente gelöschten Aetzkalkes unterworfen, die dabei gewonnene Paraffinmasse zur Krystallisation bei Seite gesetzt, die von dem Oel getrennten Paraffinkrystalle aber durch Pressungen mit weissem Braunkohlentheer sofort gereinigt. Bei diesem Verfahren werden also *eine* Destillation und die damit verbundenen Zersetzungen vermieden; die Folgen davon sind:

α) grössere Ausbeute an Paraffin,

β) Gewinnung eines bedeutend härteren Paraffins, als nach dem erstgedachten Verfahren.

Neben dem Paraffin und gleichzeitig mit diesem werden aus dem Braunkohlentheer Mineralöle gewonnen, die hauptsächlich als Material zur Beleuchtung dienen. Das wichtigste und werthvollste Ergebniss desselben waren früher die letzteren. In neuerer Zeit sind dieselben durch die überaus massenhafte Gewinnung und Verwendung der zu gleichem Zweck benutzten natürlichen Mineralöle, insbesondere des amerikanischen Petroleums, derart entwerthet worden, dass die Industrie, die sich mit ihrer Herstellung beschäftigt und die insbesondere in der preussischen Provinz Sachsen sich bedeutend entwickelt hat, in empfindlichster Weise davon berührt wird und sich ernstlich nach Mitteln umsehen muss, um die ihr zugefügten Nachtheile auszugleichen. In dieser Beziehung wird auch eine Mehrgewinnung von den festen Kohlenwasserstoffen, dem Paraffin, die bedeutend werthvoller sind, als die flüssigen, die Mineralöle, und dessen Verwendung immer grössere Dimensionen annimmt, von Wichtigkeit sein und somit auch die vorerwähnten Ergebnisse. Verf. beabsichtigt später ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen und bemerkt für jetzt nur noch, dass durch die besprochene Destillation über Kalk 40—50 Proc. der Unreinigkeiten aus dem Theer (insbesondere Brandharze und dem Kreosot verwandte Stoffe) entfernt werden, die früher auf kostspieligere Weise durch kaustisches Natron aus den Destillaten desselben genommen werden mussten.

Ueber vorstehendes Paraffingewinnungsverfahren liegen bereits Versuchsergebnisse aus der Praxis vor¹⁾. Falke (Chemiker der Andreashütte zu Edderitz bei Cöthen) giebt an, er habe zum Versuche 110 Ctr. Theer von 0,863 spec. Gewicht gesäuert, denselben

1) Bericht über die Erste Versammlung des Vereins für Mineralöl-Industrie vom 18. Juni 1868. (Von Herrn B. Hübner in Zeitg der Redaktion des Jahresberichtes übermacht.)

über Kalk destillirt und die dabei gewonnene Paraffinmasse der Krystallisation überlassen. Im vorliegenden Falle habe er, um die Arbeit zu beschleunigen und zu Ende zu führen, nur 14 Tage lang krystallisiren lassen, und zwar habe er ein Local benutzen müssen, welches in der ganzen Zeit die für gedachten Zweck ungewöhnlich hohe Temperatur von $+ 20^{\circ}$ C. gehabt habe; sonst lasse er gewöhnlich 4 Wochen lang krystallisiren. Nachdem der grösste Theil des Paraffinöles von den Paraffinkrystallen abgelaufen, seien dieselben mit schwerem Solaröl einmal gewaschen, um die dunkel gefärbten Oeltheile möglichst zu entfernen, und dann viermal mit weissem Braunkohlentheeröl gepresst; er habe 2 Proc. Paraffin mehr erzielt, als bei dem bisher angewendeten Verfahren, und habe auch der Schmelzpunkt des gewonnenen Paraffins 2° C. höher gelegen, als wie bei dem auf anderem Wege erhaltenen. Es unterliege deshalb wol keinem Zweifel, dass das von Hübner beschriebene Verfahren wesentliche Vorzüge vor dem bis jetzt befolgten besitze, da es neben grösserer Ausbeute auch noch die Ersparung einer Destillation und die gänzliche Vermeidung von kaustischem Natron als Reinigungsmittel ermögliche. Ferner führt Krug (Chemiker in der Mineralölfabrik des Herrn Schmidt in Trebnitz) an, dass er die Principien, welche Hübner dem beschriebenen Verfahren zu Grunde lege, nach seinen Erfahrungen als richtige bestätigen könne. Dass durch die Destillation ein grosser Theil Paraffin verloren gehe, habe er schon im Winter 1863/64 in einer Versammlung des Thüringer Bezirksvereins deutscher Ingenieure auf Grund von Versuchen auseinandergesetzt, so dass also die Beseitigung einer Destillation bei dem von Hübner beschriebenen Verfahren als ein entschiedener Vortheil angesehen werden müsse. Die Destillation über Kalk könne er, soweit es sich um Theer aus liegenden Retorten handle, ebenfalls empfehlen. Das Harz, welches in den Braunkohlen enthalten sei und welches, für sich allein destillirt, bedeutende Mengen Paraffin liefere, gehe bei der Destillation der Kohlen in liegenden Retorten zum Theil unzersetzt in den aus diesen sich bildenden Theer über; bei der Destillation des Theers für sich (ohne Kalk) führten die Oeldämpfe dieses Harz ebenfalls unzersetzt in die Destillate, aus welchen es nach dem bei der Reinigung meist üblichen Mischverfahren, durch die angewendeten Agentien theils zerstört, theils entführt werde, wodurch die aus demselben möglicherweise zu gewinnenden Produkte verloren gingen. Bei der Destillation des Theeres über Kalk sei das Harz verhindert, sich direct zu verflüchtigen, es müsse sich bei Anwesenheit desselben durch die Hitze in der Weise zersetzen, wie es in den liegenden Retorten schon hätte geschehen sollen und wie es bei der Theergewinnung aus stehenden Retorten auch geschehe. Die Zersetzungsprodukte dieses Harzes kämen also bei der Destillation eines aus

liegenden Retorten gewonnenen Theeres über Kalk dem Fabrikanten zu Gute. Anlangend das Mischen des Theeres mit Schwefelsäure, bemerkte K r u g ferner, dass es vorläufig wenigstens für ihn zweifelhaft sei, ob solches Vorthail gewähre. Das mehrgedachte Harz sei von dieser Säure leicht zersetzbar. Es frage sich nun, ob selbiges oder die andern aus dem Theer durch die Schwefelsäure zu entfernenden Stoffe früher von der Säure angegriffen würde. Sei letzteres der Fall, so frage es sich weiter, ob eine Quantität Schwefelsäure, welche nur die letzteren Körper entferne, genüge, um nach einmaliger Destillation des Theeres ein Paraffin zu erhalten, welches ohne jede andere Manipulation nach zwei-, höchstens dreimaligem Pressen mit weissen Theerölen eine vollkommen gute Waare liefere. Genüge diese Quantität Schwefelsäure nicht, so würde leicht der Vorthail der nachherigen Destillation über Kalk durch die Wegnahme obengedachten Körpers illusorisch werden. Ueber die Quantität der Mehrausbeute an Paraffin und über die Art der weiteren Verarbeitung desselben nach dem von H ü b n e r beschriebenen Verfahren könne er noch keine weiteren Mittheilungen machen. Im Allgemeinen scheine ihm die Anwendbarkeit des Verfahrens doch von der Beschaffenheit jeden Theeres abzuhängen. Fabrikbesitzer A. R i e b e c k theilt endlich mit, dass er ebenfalls nach der Angabe des Dr. H ü b n e r günstige Resultate bei der Paraffinfabrikation und zwar schon bei nur zweimaligem Pressen mit weissen Oelen erzielt habe; er wies darauf hin, dass die Behandlung des Theeres mit Schwefelsäure namentlich auch von Vorthail für die weitere Reinigung der Mineralöle aus dem Theer sei und bemerkte, dass auch er eine möglichst kostenlose Gewinnung von Paraffin und den schweren Oelen aus dem Theer, wie sie durch Vermeidung von kaustischem Natron bei der beschriebenen Theerreinigung und Verarbeitung mitbedingt werde, mit Rücksicht auf die zeitige Lage des Mineralölgeschäfts von grösstem Vorthail halte. B. H ü b n e r trug schliesslich im Anschluss an das von ihm mitgetheilte Verfahren, und um die Zersetzung des Paraffins bei der Destillation zu veranschaulichen, noch die Resultate eines Versuchs vor. Er theilte mit, dass er ein Quantum Paraffin von 52°C . Schmelzpunkt aus einer Glasretorte habe destilliren lassen. Das erste, zweite und dritte Siebentel des Destillats haben einen Schmelzpunkt von 46°C ., das vierte einen solchen von $46,5^{\circ}\text{C}$., das fünfte einen solchen von 48°C ., der Rückstand in der Retorte einen solchen von $51,25^{\circ}\text{C}$. gehabt. Destillat und Rückstand zusammen gethan hätten einen Schmelzpunkt von nur 45°C . gezeigt. Der Schmelzpunkt des in Arbeit genommenen Paraffins sei also bei der Destillation um 4°C . zurückgegangen, ausserdem hätten die ersten 8 Theile des Destillats nicht unbedeutend durch Zersetzung gebildetes Oel enthalten.

Zur Bestimmung des Erstarrungs- und Schmelzpunktes des Paraffins hat der Verein für Mineralölindustrie als Norm beim Verkauf desselben auf Vorschlag einer aus den Herren Rolle, L. Ramdohr und B. Hübner¹⁾ bestehenden Commission folgende Methode angenommen: Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes wird das Paraffin in einem beliebigen Behälter bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und dann die ganze Quecksilberkugel eines Thermometers in die flüssige Masse getaucht. Das Thermometer wird sodann gegen Luftzug durch Einhängen in ein leeres Becherglas geschützt und, sobald das erstarrende Paraffin den Quecksilberspiegel zu trüben beginnt, die Temperatur abgelesen, welche den Erstarrungspunkt kennzeichnet. Zur Ermittlung des Schmelzpunktes wird die wie vorstehend beschrieben vorgerichtete, mit vollständig erstarrtem Paraffin überzogene Quecksilberkugel des Thermometers in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gehängt; das Wasser wird im Sandbad so lange erwärmt, bis das Quecksilber durch das schmelzende Paraffin hindurchblitzt, und dann die Temperatur abgelesen, welche den Schmelzpunkt angiebt. Die beiden Bestimmungen controliren sich gegenseitig. Chemiker Krug bemerkte, dass durch Festsetzung einer Bestimmungsmethode für den in Rede stehenden Zweck die bei den Bestimmungen des Erstarrungspunktes von ein und demselben Paraffin durch verschiedene Personen öfter vorkommenden Differenzen nicht beseitigt werden würden, denn die nachtheiligen Wirkungen von Mangel an Uebung und äusseren Einflüssen, wie z. B. der Verschiedenheit der Lufttemperaturen, bei denen die Bestimmungen vorgenommen würden, der Veränderlichkeit der Thermometer etc. würden auch durch die empfohlenen Methoden nicht beseitigt werden können. Da es sich aber im geschäftlichen Verkehr mit Paraffin nicht darum handle, den absolut richtigen Schmelz- oder Erstarrungspunkt aufzufinden, da vielmehr nur der Nachweis der Uebereinstimmung zwischen gekaufter und gelieferter Waare zu führen sei, so empfehle es sich, nach einer Probe zu verkaufen und bei Prüfung der darnach gelieferten Waare hinter einander den Erstarrungspunkt beider, der Probe wie der gelieferten Waare, festzustellen. Es liesse sich wol annehmen, dass dann zwei, wenn bei Mangel an Uebung etc. auch fehlerhafte, doch mit denselben Fehlern behaftete Bestimmungen gemacht würden, die unter sich in der That nicht mehr von einander abweichen würden, als die wirkliche Differenz der Schmelzpunkte zwischen der Probe und gelieferter Waare betrüge. Da man Proben nur von Einem Schmelzpunkt haben könne, man sich

1) Rolle, L. Ramdohr u. B. Hübner, durch die Güte des Herrn Dr. B. Hübner der Redaktion des Jahresberichtes mitgetheilt; ferner Dingl. Journ. CXC p. 498; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 485.

in Betreff desselben für Lieferungen aber gewöhnlich einen gewissen Spielraum vorbehalte, so könne man bei einem Handel in Paraffin sagen, dass man nach Probe unter Vorbehalt einer Differenz von einem oder einem halben Grad auf und ab verkaufe. Hätte man z. B. eine Probe von 51° C. Schmelzpunkt zur Hand und wolle danach Paraffin von 50 — 52° C. Schmelzpunkt verkaufen, so würde man sich auszusprechen haben: Schmelzpunkt nach Probe mit einem Spielraum von 1° C. auf und ab; wolle man nach derselben Probe Paraffin von 53 — 54° C. Schmelzpunkt verkaufen, so würde man zu sagen haben: Schmelzpunkt $2\frac{1}{2}^{\circ}$ C. höher als Probe mit einem Spielraum von einem halben Grad auf und ab.

Veranlasst durch die früher öfter gehörte Klage, dass das Paraffin sich nicht an der Stelle fetten Oeles zu Oelbädern gebrauchen lasse, weil es nach kurzer Zeit gänzlich entarte, d. h. in eine Substanz umgewandelt werde, die bräunlich, weich, aber bei den zu erzielenden Temperaturen nicht mehr flüssig sei, stellte Tuchs Schmidt¹⁾ (aus Weissenfels a/Saale) auf Veranlassung von P. Bolley Versuche mit einem Paraffin von Weissenfels an, von welchem er überzeugt war, dass es keinerlei Zusätze enthielt. Dasselbe hatte einen Schmelzpunkt von 53° C. und bestand aus 85,61 Proc. Kohlenstoff und 14,69 Proc. Wasserstoff. Um zuerst die Veränderung durch Hitze zu untersuchen, wurden circa 10 Grm. des Paraffin in einem Reagenscylinder etwa 8 Tage lang auf 150° C. erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit wurde allmählig braun, verminderte sich und es blieb zuletzt ein brauner, zäher, teigartiger Körper. Beim Erwärmen einer grössern Menge Paraffin in einer flachen Schale und Erhalten auf der angegebenen Temperatur erfolgte die Veränderung viel schneller. Während das Paraffin erst bei einer Temperatur von nahe 300° C. ins Sieden kam, war bei diesem Versuche schon unter 150° ziemlich starke Verdampfung zu bemerken und der braune Rückstand betrug nur etwa die Hälfte des Gewichtes des angewendeten Paraffins. Die braune Masse gab, zuerst mit 95procentigem, dann mit absolutem Alkohol bei Kochhitze behandelt, vieles ab, welches, aus dem Alkohol durch Verdunsten wieder abgeschieden, sich als unverändertes Paraffin zeigte. Der Rest löste sich weder in Alkohol noch in Aether, sehr wenig in Benzol, wenig in kochenden alkalischen Laugen und nicht in Säuren. Dieser Körper ist dunkelbraun, weich, kautschukartig elastisch, wird bei 100° C. gelatinös, kommt aber auch bei stärkerer Erwärmung

1) Tuchs Schmidt, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 65; Bullet. de la soc. chim. 1868 X p. 325; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 479; Zeitschrift f. Chemie 1868 p. 500; Chem. Centralbl. 1868 p. 574; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 345; Dingl. Journ. CXC p. 121.

nicht in eigentliches Schmelzen. Die Elementaranalyse ergab für denselben eine durchschnittliche Zusammensetzung von 70,04 Proc. Kohlenstoff, 10,25 Proc. Wasserstoff und 19,72 Proc. Sauerstoff, wonach also dieser Körper aus dem Paraffin durch Aufnahme von Sauerstoff gebildet wird. Dass der Luftberührung die wesentlichste Rolle bei der Bildung der braunen Substanz zukommt, wird noch durch zwei andere Versuche dargethan. Paraffin in einer geschlossenen Glasröhre mehrere Tage hindurch auf 150—200 ° C. erhitzt, veränderte sich nicht. Aus einer nicht zu geräumigen Retorte umdestillirt, liess Paraffin nur wenig bräunlichen Rückstand und noch viel unbedeutender fiel derselbe aus beim Umdestilliren in einem Strom Kohlensäure. Für die Frage der Tauglichkeit des Paraffins an der Stelle des Oeles zu Bädern geht aus dem Obigen hervor, dass der Uebelstand, welcher von allgemeiner Anwendung desselben zu diesem Zwecke abhielt, beseitigt werden kann, wenn für Luftabhaltung, also Festeinsetzung des zu erwärmenden Gefässes in das äussere Gefäss, gesorgt wird. Es ist, soweit bekannt, bis jetzt die specifische Wärme noch niemals untersucht worden, obgleich diese für eine Substanz, die zu solchen Bädern dienen soll, von grösser Wichtigkeit ist. Bolley fand dieselbe durch Versuche, welche wegen der wechselnden Zusammensetzung des Paraffins nur mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit ausgeführt wurden, im Mittel zu 0,683, also ziemlich hoch. Wegen dieser hohen specifischen Wärme, verbunden mit dem hohen Siedepunkte, muss dem Paraffin die Tauglichkeit zur gleichmässigen Erhaltung von Temperaturen zwischen 100 und etwa 250 ° C. zugesprochen werden. Aus Bolley's Versuchen ist noch die Beobachtung hervorzuheben, dass in dem Paraffin verschiedene Kohlenwasserstoffe vorkommen, welchen verschiedene Siedepunkte zukommen, und dass den Produkten von höherem Siedepunkte auch der höhere Schmelzpunkt entspricht. Es verdient daher wol berücksichtigt zu werden, ob nicht bei dem Vorkommen von Paraffinen, welche bei niedriger Temperatur schmelzen und darum geringern Werth haben, ein Verbesserungsmittel in deren fraktionirtem Umdestilliren gegeben ist und ob nicht vielleicht sogar deren Bildung vermieden werden kann durch zweckmässige Leitung der Temperatur beim Theermachen.

Grotowsky¹⁾ hat die Einwirkung des Lichtes auf Mineralöle zum Gegenstande von Versuchen gemacht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese Oele unter dem Einflusse des Lichtes atmosphärischen Sauerstoff aufnehmen und diesen in Ozon umwandeln, ohne sich gerade chemisch damit zu verbinden. Photogen,

1) Grotowsky, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 498; Dingl. Journ. CXCI p. 173; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 482.

Solaröl und Petroleum in weissen Ballons dem Lichte ausgesetzt, färbten sich und zeigten eine bedeutende Abnahme der Brennkraft, während dieselben Oele, in eisernen Bassins oder Barrels gelagert, unverändert blieben und tadellos brannten.

E. Kopp¹⁾ lieferte eine mit Abbildungen versehene Beschreibung eines von C. M. Warren construirten Apparates zur Destillation mit fraktionirter Condensation, der besonders bei Untersuchungen des Petroleums und ähnlicher Mineralöle sehr am Platze zu sein scheint.

R. Wagner²⁾ bestimmte die Lichtstärke von Solaröl (aus der Fabrik von B. Hübner in Rehmsdorf bei Zeitz). Zur Erzeugung einer Lichtstärke von 100 Stearinkerzen (à 21 Millimeter Durchmesser und pro Stunde Brennzeit 16,09 Grm. an Gewicht verlierend) wurde pro Brennstunde consumirt

von Solaröl	265 Grm.
„ Petroleum	336 „

Die Materialersparniss ist somit bei Anwendung von Solaröl (No. I) im Vergleiche zu Petroleum eine erhebliche.

Ueber die Constitution des Kreosots, über welches trotz der ausgezeichneten Arbeiten von Hlasiwetz, Hugo Müller und v. Gorup³⁾ schwarze und unklare Punkte in Hülle und Fülle vorhanden sind, hat das Jahr 1868 abermals einige Arbeiten gebracht. Die bisher veröffentlichten Untersuchungen über das Buchenholztheerkreosot hatten gezeigt, dass das Guajacol und das Kreosot die Hauptbestandtheile desselben sind. Ersteres ist als saures Methyläther der nächsthöheren Homologen der Oxyphensäure zu betrachten. S. Marasse⁴⁾ hat nun gefunden, dass das rheinische Buchenholztheerkreosot als ein Gemenge von gleichen Theilen Guajacol (Siedepunkt 200 °) und Kresylalkohol (Siedepunkt 203 °) angesehen werden könne. v. Gorup⁵⁾ bemerkt hierzu, dass das erwähnte Kreosot von wechselnder Zusammensetzung sei. Eine Probe davon, die von Bichele in Gorup's Laboratorium untersucht wurde, war völlig identisch mit dem mährischen Kreosot, welches von Hlasiwetz und v. Gorup

1) Monit. scientif. 1867 p. 576—580.

2) Originalmittheilung.

3) Jahresbericht 1867 p. 739 (hinsichtlich der früheren Arbeiten über das Kreosot siehe A. Kekulé, Chemie der Benzolderivate. Erlangen 1867 p. 394).

4) S. Marasse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1868 p. 99; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 502; Bull. de la soc. chim. 1869 XI p. 165.

5) v. Gorup, Zeitschrift für Chemie 1868 p. 392; Bullet. de la soc. chim. 1869 XI p. 164.

früher untersucht worden war, ebenso mit dem von H. Müller untersuchten englischen Kreosot. Es fand sich darin hauptsächlich Kreosot nebst kleinen Mengen von Guajacol. In einer zweiten Notiz giebt S. Marasse¹⁾ an, dass er in dem Buchenholztheerkreosot auch Phlorol (Phlorylalkohol) gefunden habe. Dieses Kreosot würde somit nach Marasse's Untersuchungen bestehen aus:

*Phenolreihe.**Guajacolreihe.*Phenylalkohol $C_{12}H_{10}O_2$ (Siedep. 184°)Kresylalkohol $C_{14}H_{12}O_2$ (" 203°)Phlorylalkohol $C_{16}H_{14}O_2$ (" 220°)Guajacol $C_{14}H_{10}O_4$ (Siedep. 200°)²⁾Kreosot $C_{16}H_{10}O_4$ (" 217°)

Ueber die statistischen Verhältnisse der Mineralölindustrie in der preussischen Provinz Sachsen³⁾ giebt der *Berggeist*⁴⁾ folgende Notizen: Es existiren gegenwärtig 48—50 Schwelereien und 18 Mineralölfabriken. Erstere produciren mit Aufwand von $2\frac{1}{4}$ Millionen Tonnen (à 3 Zollcentner) Schwelkohle und 2 Millionen Tonnen Feuerkohle 592,000 Ctr. Theer, welche mit einem weiteren Aufwand von 600,000 Tonnen Feuerkohle auf Paraffin und Mineralöle verarbeitet werden. Die 18 Fabriken produciren:

60,000 Ctr. Paraffin à 20 Thlr.	= 1,200,000 Thlr.
240,000 " Mineralöl à 4 Thlr.	= 960,000 "
60,000 " Nebenprodukte à 1 Thlr.	= 60,000 "
Verkäufliche Produkte	<u>2,220,000 Thlr.</u>

Eine eingehende Schilderung der Industrie des Mineralöls mit besonderer Bezugnahme auf die Provinz Sachsen giebt K. Müller⁵⁾ (von Halle).

A. Fourcade⁶⁾ bringt kurze Mittheilungen über den Stand der Paraffinindustrie und erörtert die Gründe, aus welchen dieser Industriezweig in Frankreich bisher nicht Wurzel fassen konnte.

1) S. Marasse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Berlin 1869 p. 71.

2) Auf die grosse Aehnlichkeit von Guajacol mit Oxyphensäure ist zuerst im Jahre 1851 von Rud. Wagner aufmerksam gemacht worden. Vergl. Journ. f. prakt. Chemie LV p. 69.

3) Jahresbericht 1864 p. 671; 1865 p. 747.

4) *Berggeist* 1868 No. 40; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 422; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1048. (Auch Kunheim — Preuss. Ausstellungsbericht; Berlin 1868 p. 338 — berührt in seinem Berichte über die chemischen Erzeugnisse auf der Pariser Ausstellung die preussische Mineralöl- u. Paraffinindustrie.)

5) M. Wirth's *Gewerbekalender* 1869 p. 18—34.

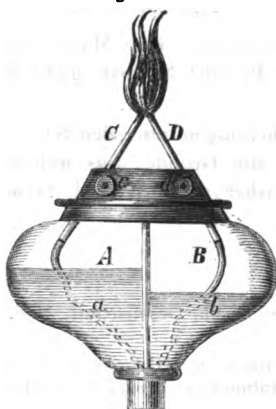
6) *Rapports du Jury international.* Paris 1868 VII p. 178.

Lampen.

A. Richner¹⁾ (4 rue du Hasard - Richelieu in Paris) hat einen automatischen Wächter für Moderateurlampen construiert, welcher den Moment anzeigen soll, in welchem der Oelzufluss aufhört. Diese Vorrichtung besteht a) aus einem um eine horizontale Axe beweglichen Flügel, welcher mittelst eines Sperrhakens in eine Zahnücke der Zahnstange der Winde der Lampe einfällt; derselbe ist mit Kerben versehen, in welche der Stiel eines Hammers eingreifen kann; b) einer Glocke, welche durch den Hammer zum Tönen gebracht werden kann, wenn beim Sinken des Rechens der Einfall jenes Flügels mitgenommen wird. (Auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1855 waren schon Moderateurlampen mit ähnlicher Vorrichtung²⁾ zu sehen.)

Die Ligroïnlampe³⁾, deren allgemeine Einführung in Deutschland trotz aller Reclame nicht gelungen ist, wird gegenwärtig von Paris aus (von der Lampenfabrik von Leplay Noël et Co., 8 Boulevard Bonne-Nouvelle) unter dem Namen Schwamm- oder Gaslampe⁴⁾ nach Deutschland eingeführt. Buchner⁵⁾ (in Giessen) zieht gegen diese Lampen, wie uns dünkt mit völligem Rechte, energisch zu Felde.

Fig. 47.



J. Merckens⁶⁾ (in Cöln) hat eine Lampe mit zwei Behältern, zu je zwei regulirbaren Dochten so construiert, dass die Ausgänge der letzteren nahe zusammentreffen, und dieselbe hat ihm so befriedigende Resultate gegeben, dass er darauf in Preussen ein Patent nahm. Von einer solchen Lampe, welche manichfaltig construiert sein kann, fügt er in der Abbildung Fig. 47 eine einer so einfachen Konstruktion bei, dass es kaum einer näheren Erläuterung dazu bedarf. A und B sind zwei Behälter zur Aufnahme der Leuchtstoffe a und b, welche oben und unten mit ringförmigen Metallbändern verbunden sein können. C und

1) A. Richner, *Les Mondes* XVII p. 96; *Dingl. Journ.* CLXXXIX p. 222.

2) *Jahresbericht* 1856 p. 409 (vergl. ferner *Jahresbericht* 1857 p. 473).

3) *Jahresbericht* 1865 p. 750.

4) Hess. Gewerbebl. 1868 p. 309.

5) Hess. Gewerbebl. 1868 p. 363.

6) J. Merckens, *Monatsschrift des Gewerbevereins zu Cöln* 1868 p. 177; *Polyt. Centr.* 1868 p. 1582.

D sind Flachdochthülsen mit den entsprechenden Dochten und den dieselben regulirenden Trieben *c* und *d*. Zum Füllen der Behälter kann der ganze Brenneraufsatz abgehoben werden. Der Verf. hat diese Doppellampe, wegen der Gleichartigkeit ihrer beiden Hälften, *Zwillingslampe* genannt. Was deren Leistung betrifft, so führt er an, dass eine kleine Lampe, welche etwas heller als ein gutes Sechser-Stearinsäurelicht brannte, in je einer Stunde zusammen für einen halben Pfennig Petroleum und gewöhnlichen Sprit verbrauchte, den Preis des Petroleums per preuss. Quart zu 4 Sgr. und den des Sprits zu 11 Sgr. angenommen. Das Princip, nach welchem die hier in Rede stehende Lampe construirt ist, kann natürlich auf Leuchtstoffe von allen Aggregatformen angewendet werden.

Ueber die Lampen auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 haben Berichte geliefert H. Péligot¹⁾ und Stobwasser²⁾.

Auch J. Ward³⁾ liess sich eine Lampe für Arbeiten unter dem Wasser patentiren. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Laterne, welche von allen Seiten wasserdicht verschlossen und mit zwei Röhren versehen ist, welche bis zur Oberfläche des Wassers sich erstrecken und von denen die eine für den Abzug der verbrauchten Luft dient, die andere aber der äusseren Luft den Zutritt zum Brenner gestattet. Durch diese Anordnung soll der nöthige Luftzug sich von selbst reguliren.

J. Browning⁴⁾ hat eine neue elektrische Lampe construirt, welche bei Anwendung von nur sechs Elementen ein hinreichend starkes Licht zu liefern gestatten soll. Fernet⁵⁾ construirte einen neuen Regulator für das elektrische Licht, ebenso auch Carré⁶⁾. In beiden Fällen sei auf die Originalarbeit verwiesen. Das polytechnische Journal⁷⁾ bringt eine Beschreibung der magneto-elektrischen Maschine der Gesellschaft *l'Alliance* und deren Anwendung zur Beleuchtung der Leuchthürme und für andere Beleuchtungszwecke.

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 III p. 367.

2) Norddeutscher Ausstell.-Bericht. Berlin 1868 p. 225.

3) J. Ward, *Mechanic's Magazine* 1868 Aug. p. 173; *Dingl. Journ.* CXC p. 195.

4) J. Browning, *Mechanic's Magazine* 1868 Nov. p. 383; *Dingl. Journ.* CXCI p. 130.

5) Fernet, *Compt. rend.* LXVI p. 609; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 281; *Polyt. Notizbl.* 1868 p. 182.

6) Carré, *Compt. rend.* LXVI p. 613; *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 502.

7) *Dingl. Journ.* CLXXXVIII p. 425 (vergl. auch *ibid.* CLXXXVIII p. 219).

Reuland¹⁾ (in Dortmund) liess sich eine Sicherheitslampe patentiren. Diese Lampe, welche Fig. 48 und 49 in einem Verticaldurchschnitt und zwei Horizontaldurchschnitten abgebildet ist,

Fig. 48.

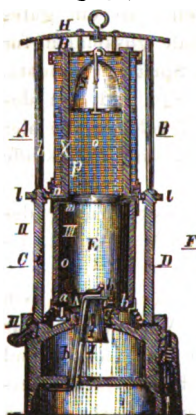
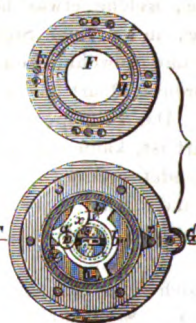


Fig. 49.



besteht aus folgenden drei Haupttheilen: 1) dem Oelbehälter I, 2) dem Gestelle II und 3) einem Glascylinder mit Drahtgewebe III. Die Verbindung dieser drei Theile besteht darin, dass der unterste Theil, der Oelbehälter I, bei *d* mit dem Gestell III verschraubt und zwischen diesen beiden die Armatur oder der Theil II festgeklemmt wird. Die Haupttheile bestehen nun aus folgenden einzelnen Theilen und zwar: a) Der Oelbehälter aus der Dochtülle *f*, die mittelst der Mutter-

schraube *g* festgeklemmt wird, dem beweglichen Stocher *h*, der mit einem Röhrchen umgeben ist, und der Schraube *j*, die aus dem Oelbehälter in das Gestell geschoben wird und dadurch das Oeffnen der Lampe hindert. b) Das Gestell, aus zwei Abtheilungen bestehend, zu unterst aus sechs senkrechten Messingstäben *i*, die zum Schutze des Glascylinders, und zu oberst aus vier Eisenstäben *k*, die zum Erhalten des Drahtgewebes dienen. Diese Stäbe sind in einem Kranze *l* festgenietet, der beiden Abtheilungen gemeinschaftlich ist, und wird mittelst dieses Ringes *l* die obere Glaseinfassung und somit die ganze Armatur derartig mit dem Oelbehälter festgeklemmt, dass jede Verbindung zwischen dem Innern und dem Aeussern der Lampe ausser der Lufteinsaugung bei *n* und der Wittereinströmung bei *o* gehindert ist. c) Der Glascylinder *p*, aus dem durchlöchernten Messingrande *a*, der die zur Flamme erforderliche Luft zulässt, und der Verbindung *m*, wodurch der Glascylinder mit dem Drahtgewebe *o* verbunden ist. Bis hierhin ist die bis jetzt am zweckmässigsten bekannte Sicherheitslampe beschrieben. Als neu und eigenthümlich folgen nun nachstehende Erfindungen und Verbesserungen. Auf der Verbindung *m* stehen zwei Führungsstangen *q*, die nach oben mit dem Ringe *R* vernietet sind,

1) Reuland, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1868 No. 10; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1003.

und dienen diese Stangen q zur Führung der gewöhnlichen Eisenplatte oder eines Metall- oder Massen-Hutes S , der mittelst des Legirungsdrahtes t an der Decke des Drahtgewebes aufgehängt ist. Dieser Draht t hat eine Legirung von 2 bis 3 Theilen Zinn und 1 Theil Blei oder 1 Theil Wismuth, die bei 170 bis 190° C. schmilzt. Das Neue und Eigenthümliche dieser Lampe ist nun, dass dieselbe bei bösen Wettern stets sicher erlischt, welches dadurch bewirkt wird, dass der Draht t durch die im Drahtgewebe o brennenden Gase schmilzt, wodurch das Plättchen, resp. der Hut S , auf den Rand m gleitet, die Gase in den Glascylinder einschliesst und diese mit der Flamme sofort erstickt. Dieses Auslöschten der Sicherheitslampe ist unbedingt das einzige Richtige, indem der Arbeiter, der das Brennen der Gase im Innern der Lampe nicht beobachtet hat, dadurch veranlasst wird, in dem Augenblicke der grössten Gefahr von der Arbeit wegzufahren.

Ausser der selbstthätig erlöschenden Vorrichtung dieser Wetterlampe ist noch eine sehr zweckmässige Vorrichtung daran angebracht, die das Erlöschen derselben bewirkt, sobald der Versuch gemacht wird, die Lampe zu öffnen, und zwar besteht dieselbe aus folgenden einzelnen Theilen: *ad I.* Aus dem Führungsrande v , der zum Durchlassen der nöthigen Luft für die Flamme die Oeffnungen b' , b'' und b''' hat, der mit dem Körper nn fest verbunden ist, so dass beide Theile durch den Wulst z , der in den Oelbehälter greift, sich nur mit letzterem drehen lassen. *ad II.* Aus dem Blechschieber x , der durch die Schraube w auf einen Arm des Führungsrandes v aufgeschoben ist, und aus einer Stahlfeder, die vor den Stocher a stösst, wodurch der Schieber beim Oeffnen der Lampe auf die Flamme geschoben wird und dadurch die Flamme erlischt. Beim Zuschrauben der Lampe gleitet die Feder stets unter dem Schieber hinweg, indem die Feder darnach gebogen steht. Will man aber die Feder und den Schieber schonen, so stellt man beim Zuschrauben den Schieber x vor den aufrechtstehenden Zapfen h des Stochers h und dreht, sobald die Lampe fertig zugeschraubt ist, den Schieber in seine wirkende Lage, wie ihn die Zeichnung darstellt. Ferner ist der Stocher so construirt, dass er nicht nur zum Stellen, sondern auch zum Dochtputzen verwendet werden kann.

Auch D. L. P. Morison¹⁾ glaubt nach einer langen Reihe von Versuchen eine Lampe construirt zu haben, welche mit vollem Rechte den Namen „Sicherheitslampe“ verdient. Denn sie hat alle Proben ausgehalten, wenn sie explosibeln Mischungen aus Gasen mit atmosphärischer Luft ausgesetzt wurde, selbst wenn die Mischungen

1) D. L. P. Morison, Annal. des mines (6) XII p. 567; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1005.

mit grosser Geschwindigkeit gegen die Lampe geleitet wurden, während die Lampen von Müsseler, Davy, Stephenson u. A. unter denselben Umständen die umgebenden Gase in Brand setzten; bisweilen erfolgte selbst sofortige Explosion bei den zuletzt genannten Lampen. Das Princip dieser Lampen, welche (Fig. 50—53) in zwei Aufrissen und zwei Verticaldurchschnitten dargestellt sind, besteht darin, dass der Eintritt oder der directe Durchgang der explosibeln Mischung verhindert wird. Dies geschieht durch die folgenden beiden

Fig. 50.

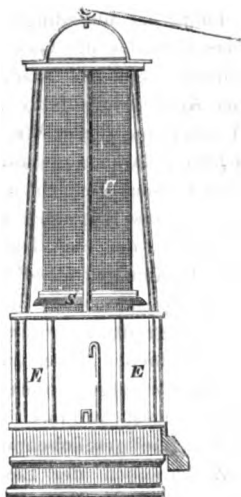


Fig. 51.

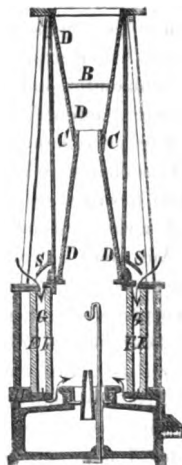
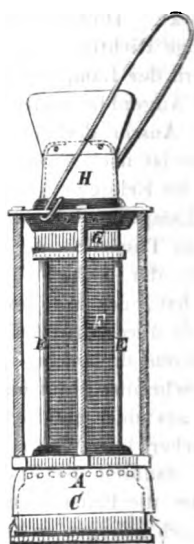


Fig. 52.



Anordnungen, welche die Verbrennungsluft entweder oben oder unten Zutreten lassen. Bei den Lampen, bei welchen die Luft durch Oeffnungen oberhalb der die Flamme umgebenden Cylinder zugelassen wird (Fig. 50 und 51), bezeichnen *E* und *F* zwei Glasylinder, zwischen denen die erforderliche Verbrennungsluft durchgeht. *G* ist ein Ring aus Metallgewebe und *H* einer oder mehrere dergleichen, durch welche die Luft geht, ehe sie in das Innere der Lampe eintritt. Ströme explosibler Mischungen, welche mit Heftigkeit gegen die Lampe antreffen, werden durch den Schirm *S* zurückgehalten. *D* ist der den oberen Theil der Lampe bildende Schornstein; er besteht aus zwei convergenten Kegeln aus Messing oder einem anderen geeigneten

Fig. 53.



Material. Bei den Lampen, bei welchen die Luft durch Oeffnungen unterhalb der die Flamme umgebenden Cylinder zugelassen wird (Fig. 52 und 53), bezeichnen *E* und *F* zwei Glasylinder, zwischen denen die erforderliche Verbrennungsluft durchgeht. *G* ist ein Ring aus Metallgewebe und *H* einer oder mehrere dergleichen, durch welche die Luft geht, ehe sie in das Innere der Lampe eintritt. Ströme explosibler Mischungen, welche mit Heftigkeit gegen die Lampe antreffen, werden durch den Schirm *S* zurückgehalten. *D* ist der den oberen Theil der Lampe bildende Schornstein; er besteht aus zwei convergenten Kegeln aus Messing oder einem anderen geeigneten

Metall. Im oberen Theile des Schornsteins *D* befindet sich eine aus Metallgeweben zusammengesetzte Scheibe *B*. Die Lampe ist überdies noch mit einem Cylinder *C* aus Metallgewebe umgeben, der nicht unbedingt nothwendig ist. Bei den Lampen, bei welchen die Luft durch Oeffnungen im Untertheil der Lampe zugelassen wird (Fig. 52 und 50) bezeichnet *C* einen Schirm zum Schutz der äusseren Oeffnungen *A* gegen Strömungen explosibler Gemische und gegen Staub und andere fremde Körper. *B* bezeichnet einen Ring aus Metallgewebe und *D* eine Doppelreihe Bohrungen im Innern. Die Luft zur Verbrennung muss erst diese Bohrungen und das Metallgewebe passiren, ehe sie mit der Flamme in Berührung kommt. *F* bezeichnet einen Cylinder aus Metallgewebe, der noch mit einem Glasylinder *E* umgeben ist. Der Glasylinder ist oben in einen Kranz *G* eingesetzt, über dem sich noch eine aus Metallgeweben zusammengesetzte Scheibe *H* befindet. Die in Fig. 50 und 51 abgebildete Lampe wird als Morison-Lampe Nr. 1, die in Fig. 52 und 53 als Morison-Lampe Nr. 2 bezeichnet. Die beiden Glasylinder verhindern die directe Berührung eines Stromes explosibler Gase mit der Flamme. Die Anwendung von Doppelcylindern gewährt eine doppelte Sicherheit, da immer noch ein zweiter Cylinder übrig bleibt, wenn man den ersten zerbrochen hat; eine Sicherheit, welche weder die Lampe von Müseler¹⁾, noch irgend eine andere bietet. Ein dritter Vortheil ist der, dass die zwischen den beiden Cylindern und der Flamme circulirende frische Luft die Erhitzung und das in Folge der Erhitzung eintretende Zerschlagen verhindert. Die ausgezeichnete und gleichmässige Helligkeit, welche die Lampe liefert, rührt daher, dass der Lufteintritt continuirlich stattfindet und gut regulirt ist, der Art, dass er selbst durch die stärksten Strömungen kaum beeinflusst wird. Der Schornstein aus Messing- oder Eisenblech sichert der Flamme eine sehr regelmässige Verbrennung und lässt keine Verbindung zwischen dem Innern der Lampe und den umgebenden explosibeln Gemischen zu. Der grosse Unterschied zwischen dieser Lampe und den anderen gebräuchlichen Lampen besteht darin, dass der Schornstein sich über das Metallgewebe hinaus erhebt und daher vollständig isolirt ist. Die Anwendung der beiden Glasylinder ist von besonderer Wichtigkeit; der Verf. hält sich überzeugt, dass es unmöglich sein würde, eine Lampe zu construiren, welche in allen explosibeln Luftarten und Luftgemischen sicher ist, ohne auf die gedachte Verbesserung zurückzukommen. Der Verf. leitet diese Annahme aus einer grossen Zahl von Versuchen ab. In solchen Ländern oder Bezirken, wo die benutzten Sicherheitslampen in ihren Details von einander abweichen, können Abänderungen von geringerer Be-

1) Jahresbericht 1864 p. 679.

deutung leicht angebracht werden. So könnten z. B. die Canäle, durch welche die Verbrennungsluft zwischen die beiden Glaszylinder eingeführt wird, horizontal, statt vertical, sein; den Metallgewebecylinder um den Schornstein herum könnte man nöthigenfalls weglassen; auch könnte man bei der Verbindung der einzelnen Theile unter einander die Schraube vermeiden. Endlich müsste man bei der Ausführung der beschriebenen Constructionen die Gewohnheiten und selbst die Vorurtheile der einzelnen Länder berücksichtigen.

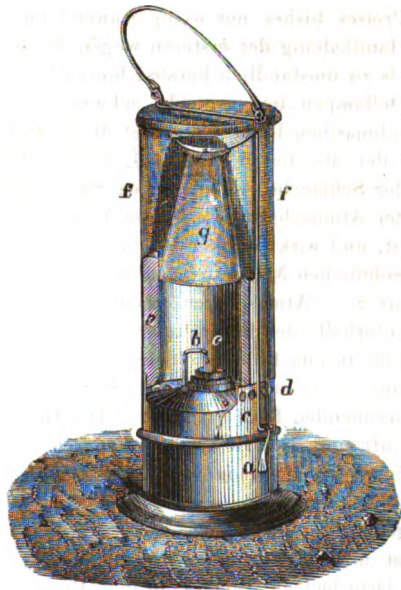
Boulanger¹⁾ (in Paris, *rue de l'Ecole de Médecine* 61) hat neuerdings eine Sicherheitslampe für den Gebrauch in Räumen construirt, in denen leicht entzündliche Flüssigkeiten, wie Alkohol, Aether, Petroleum u. dergl. lagern (man vergl. C. Stölzel's Sicherheitslaterne²⁾). Die Lampe beruht nicht auf einem neuen Princip, es kommt vielmehr bei ihr, wie bei der altbekannten Davy'schen Lampe, ein Drahtnetz als Schutzmittel in Anwendung. Die Davy'sche Lampe entspricht bei richtiger Anwendung ihrem Zweck, hat aber den für den Gebrauch in Steinkohlengruben, für welchen sie zunächst bestimmt war, sehr störenden Fehler, dass sie nicht genug Licht giebt, so dass die Arbeiter das Drahtnetz gar zu gern zu entfernen pflegen; es gehen daher immer noch jedes Jahr durch Explosion schlagender Wetter eine grosse Anzahl Menschenleben verloren. Man hat sich bekanntlich vielfach bemüht, das Licht dieser Lampe zu verbessern, ohne ihre Sicherheit zu beeinträchtigen. Unter diesen verbesserten Lampen ist die von Morison in England (vergl. Seite 747) patentirte besonders beachtenswerth. Boulanger's Lampe für den Hausgebrauch und für technische Zwecke zeigt nun mehrfache Aehnlichkeiten mit der Morison's. Wie diese ist sie mit einem Glaszylinder versehen, der zwar nur einfach, jedoch bei seiner grossen Dicke von 6—9 Millimeter sehr solid ist. Ueber dem Glaszylinder befindet sich der Drahtcylinder, dessen Durchmesser ebenso gross ist. Der Drahtcylinder enthält kein Luftrohr; zur Beförderung des Luftzuges sind aber in dem Ringe von Weissblech, welcher den Glaszylinder trägt, kleine Oeffnungen angebracht, über denen das Drahtgeflecht liegt. Die ganze Construction ist sehr einfach und in Folge dessen die Handhabung sehr leicht. Das Gewicht der Lampe ist sehr gering und trotzdem ist sie für die häuslichen und technischen Zwecke, für die sie bestimmt ist, vollständig genügend solid. Ihre Grundfläche ist so breit, dass ein Umwerfen derselben nicht leicht zu befürchten ist; mittelst eines Ringes an ihrem

1) *Bullet. de la soc. d'encouragement* 1868 Mai p. 274; *Dingl. Journ. CXC* p. 27; *Hess. Gewerbebl.* 1869 p. 49; *Deutsche Industriezeit* 1868 p. 364.

2) *Jahresbericht* 1865 p. 750.

Griff kann sie leicht aufgehängt werden. Da sie viel Licht giebt und sehr leicht tragbar ist, so kann sie für jeden gewöhnlichen Gebrauch dienen. Das angewendete Drahtnetz bietet wenigstens ebenso viel Sicherheit als das von Davy vorgeschriebene, da es mehr als 150 Maschen pro Quadratcentimeter enthält und die Drähte $\frac{1}{3}$ Millimeter stark sind. Der Preis der Lampe beträgt nur etwa $\frac{1}{4}$ so viel wie der der Morison'schen Sicherheitslampe. Die nebenstehende Abbildung (Fig. 54) zeigt diese Lampe in perspectivischer Ansicht, wobei der Glascyliner und das äussere Drahtnetz durchschnitten dargestellt ist.

Fig. 54.



Der obere Theil der Lampe, der mit Bajonettverschluss auf dem Oelbehälter befestigt wird, besteht zunächst aus einem Metallcylinder *c*, der auf einer kleinen ringförmigen Oelreservoirs aufsitzt. An demselben befinden sich acht Oeffnungen, zur Luftzufuhr dienend und mit Metallgeflecht überzogen. Auf dem Cylinder *d* sitzt der Glas- cylinder *e* und über diesem ein Cylinder *f* von Drahtgeflecht. Der Glas- cylinder wird mit seinem oberen Rande zwischen diesem Draht- cylinder und einem inneren Kegel *g* von Drahtgeflecht gehalten, dessen Höhe etwas geringer ist als die des Cylinders.

Die Heinbach'sche Sicherheitslampe ¹⁾ ist von neuem von Heinbach ²⁾ beschrieben worden. Auch ist von Heinbach ³⁾ ein

1) Jahresbericht 1867 p. 742.

2) Heinbach, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 142 u. 149.

3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 193.

Instructionsentwurf für den Gebrauch der Sicherheitslampen entworfen worden.

Leauté und Denoyel¹⁾ haben eine submarine Lampe construiert. Die bisher in Anwendung gekommenen Lampen dieser Tendenz sind zweierlei Art, entweder Oellampen, welche auf eine geeignete Art mit der oberen Luft communiciren, so zwar, dass ihnen der zur Verbrennung nothwendige Sauerstoff durch Anwendung von Druckpumpen und Schläuchen zugeführt wird, oder elektrische Lampen, welche mit den Polen einer entsprechend starken Batterie in Verbindung gebracht sind. Während die letzteren wegen ihres zu hohen Preises bisher nur wenig Anwendung gefunden haben, stellte sich die Handhabung der ersteren wegen der damit verbundenen Apparate stets als zu umständlich heraus; hierzu kommt, dass das Licht, welches diese Oellampen liefern, sehr schwach ist. Die Konstruktion der neuen submarinen Lampe beseitigt die erwähnten Uebelstände; sie ist wohlfeiler als die elektrische Lampe, bedarf weder der Druckpumpe, noch der Schläuche, da sie ihren Sauerstoff mit sich führt, steht also mit der Atmosphäre in keinerlei Verbindung, wenn sie unter dem Wasser ist, und wirkt stärker leuchtend. Diese Lampe besteht aus einer gewöhnlichen Moderaturlampe und aus einem Reservoir, in welchem sich bis zu 5 Atmosphären zusammengedrückte Luft befindet und welches unterhalb der Lampe angebracht ist. Aus diesem Reservoir tritt die Luft in eine Röhre, welche sich in zwei fein durchlöchernte Arme spaltet, von denen der eine die Luft von innen, der andere von aussen dem brennenden Docht zuführt. Die Grösse der Ausströmungsöffnung der Luft aus dem Reservoir ist durch einen Hahn regulirbar; ebenso ist durch einen besonderen Mechanismus die Höhe des hervorstehenden Dochtes stellbar. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte werden auf geeignete Weise aus dem Verbrennungsraume entfernt. Die Lampe ist mit starkem Glas eingefasst und mit einer starken messingenen Platte bedeckt, welche an dem Reservoir auf geeignete Weise befestigt ist. Versuche, welche mit einer derartig construirten Lampe in der Seine angestellt wurden, ergaben, dass sie $\frac{3}{4}$ Stunden lang ein stets gleiches und dabei vollkommen hinreichendes Licht liefert. — Nach neueren Notizen²⁾ hofft man vorstehende Lampe auch als Grubenlampe benutzen zu können.

Mit dem Namen Chathamlicht³⁾ bezeichnet man neuerdings

1) Leauté u. Denoyel, Compt. rend. LXVII p. 40; Dingl. Journ. CXV p. 29; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1267.

2) Génie industriel 1868 Nov. p. 225; Dingl. Journ. CXCI p. 196.

3) Engineering 1868 May p. 454; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 436; Polyt. Notizbl. 1868 p. 271.

in England eine durch Einblasen von kohlenstoffreichen Substanzen (z. B. Harz) oder von Magnesium im Zustande feinsten Zertheilung verstärkte Lichtquelle, welche für telegraphische Zwecke oder für Nachtsignale mit Nutzen angewendet worden ist. Bei Entfernungen von 3—6 engl. Meilen verwendet man gepulverisirtes Harz, bei grösseren Entfernungen ein Gemenge von Harz und zerstoßenem Magnesium.

Varrentrapp¹⁾ beleuchtet die Schattenseiten der Petroleumlampen und spricht sich namentlich gegen die Ligoilampen und ähnliche Lampen für leichte Oele aus.

Le Roux²⁾ sucht das Magnesiumlicht mit dem Kohlenlicht zu combiniren, indem er einen Magnesiumcylinder (vergl. Seite 755) der Art in der Nähe der Kohlenspitzen anbringt, dass die Basis des Cylinders gewissermaassen durch den Volta'schen Bogen gestreift wird. Der Bogen zeigt weit grössere Beständigkeit. Die Magnesia wird nach und nach mit Kieseldämpfen imprägnirt und dadurch in ein sehr hartes Glas von grünlicher Farbe verwandelt.

Von Paris kommt seit Kurzem³⁾ eine neue Petroleumlampe in den Handel, welche das Problem gelöst hat, das Oel ohne Zugrohr mit brillantem Licht zu verbrennen. Die Wirkung des Glas-cylinders, einen starken gleichmässigen Luftstrom herzustellen und in die Flamme zu senden, wird hier ersetzt durch ein Uhrwerk mit Blasebalg. Die Lampe ist ganz aus glattem Messingblech; in der Form kommt sie auf die frühere Modérateurlampe hinaus, welche durch eine aufgesetzte Kugel in eine Petroleumlampe umgewandelt ist. Der untere Theil birgt das Uhrwerk, die Kugel enthält wie gewöhnlich das Oel. Der durch das Uhrwerk getriebene Blasebalg, wahrscheinlich in Verbindung mit einem Windkessel (das Innere ist verschlossen), sendet einen Luftstrom aufwärts, welcher zu beiden Seiten des Doctes austritt und die Flamme regelrecht über dem Hut zu Stande bringt. Die Zeit, binnen welcher das vollständig aufgezoogene Uhrwerk abläuft, beträgt acht Stunden. Die Flamme wird nach stundenlangem Brande etwas grösser, indem die Hitze durch die Messingtheile in den Oelbehälter herunter dringt und das Petroleum dünnflüssiger macht, wodurch der Docht stärker anzieht; man muss dann etwas zurück-schrauben. Die Verbrennung ist nicht ganz vollständig; die Flamme

1) Varrentrapp, Mittheil. des Gewerbevereins für Braunschweig 1868/67 p. 143; Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 338; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 370; Polyt. Centralbl. 1868 p. 700; Polyt. Notizblatt 1868 p. 203.

2) Le Roux, Chemic. News 1868 Nr. 442 p. 252; Monit. scientif. 1868 p. 495.

3) Bad. Gewerbezeit. 1868 p. 57; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 237; Polyt. Centr. 1868 p. 841.

riecht (wie die gewöhnlichen Lampen, wenn sie zu sehr niedergeschraubt sind) ein wenig nach Petroleumdampf, was sich wol durch eine etwas abgeänderte Form des Hutes über dem Dochte dürfte vermeiden lassen. Die neue Lampe wird sich namentlich zur Beleuchtung von Salons, Läden etc. eignen, wo sonst die Gläser durch Zugwind leicht platzen: ihre Flamme wird selbst durch starken Wind nicht leicht ausgelöscht: doch russt sie dann, wie auch die Flamme der gewöhnlichen Cylinderlampen.

Die vielbesprochenen Versuche zur Beleuchtung des Platzes vor dem *Hôtel de ville* in Paris mit Hydro-Oxygengas (*gaz oxyhydrique*) sind vielfach geschildert worden und zwar überschwänglich von Moigno¹⁾, nüchtern und eingehend von Payen²⁾. Zu einem endgültigen Urtheile ist die ganze Angelegenheit bei weitem noch nicht reif³⁾.

H. Caron⁴⁾ (in Paris) bespricht die Verwendung der Magnesia und der Zirkonerde zur Hydro-Oxygen-Beleuchtung. Ist, wie Seite 435 gesagt, der Einfluss der Unreinigkeiten in der Magnesia schon bei deren Anwendung zu feuerfesten Tiegeln ein störender, so gilt dies in noch weit grösserem Maasse für die Beleuchtungszwecke dienenden Stifte. Eine geringe Menge fremder Körper kann nicht in erheblichem Maasse auf die Schmelzbarkeit der Magnesia hinwirken, schwächt und färbt aber das Licht oft sehr merklich. So ist es, wenn man die kohlen saure Magnesia von der

1) Les Mondes XVI p. 89, 308; Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 73; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 353; CLXXXVIII p. 250; Polyt. Centralblatt 1868 p. 699, 918; Fürther Gewerbezeit. 1868 p. 84; Württemberg. Gewerbebl. 1868 p. 321; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 120. (Abbé Moigno hat die glückliche Idee gehabt, die neuen Beleuchtungsarten, die sich auf die Darstellung von billigem Sauerstoff nach den Methoden von Tessié du Motay, Mallet, Gondolo u. A. gründen, in einer besonderen Broschüre unter dem Titel „Les éclairages modernes, Paris 1868“ (32 rue du Dragon: Preis: 2 Frs.) zu besprechen.)

2) Payen, l'éclairage au gaz oxyhydrique, Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 Septbr. p. 577.

3) Vergl. ferner

1) Blondin, Appréciation industrielle des nouveaux procédés d'éclairage. Paris 1868 (7 rue Baillif);

2) La Compagnie Parisienne du gaz et les innovations annoncées. Paris 1868 (17 Galerie d'Orléans).

4) H. Caron, Compt. rend. LXVI p. 850 u. 1040; Bullet. de la soc. d'encouragement 1868 Août p. 507; Monit. scientif. 1868 p. 496, 899; Chemic. News 1868 Nr. 441 p. 231 u. 442 p. 252; Journ. für Gasbeleuchtung 1868 p. 443; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 113 u. 116; Polyt. Centr. 1868 p. 906 u. 1033; Polyt. Notizbl. 1868 p. 230; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 536; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 376.

Insel Euböa, welche in der frühern Abhandlung des Verfassers erwähnt wurde, benutzt, unerlässlich, die weissesten und am wenigsten mit Serpentin verunreinigten Stücke auszuwählen, wenn man nicht Gefahr laufen will, zwei Drittel, ja selbst vier Fünftel des Lichtes, welches die reine Magnesia geben würde, zu verlieren. Diese Schwächung des Lichtes rührt von der Kieselsäure her, nicht von den Oxyden des Eisens und Mangans, welche in dem Mineral enthalten sind. Der Verf. hat bemerkt, dass die Kieselsäure auch, wenn sie mit anderen Körpern, welche fähig sind, durch starke Glühhitze leuchtend zu werden, verbunden ist, darauf hinwirkt, das Licht zu schwächen und gelb zu machen. Der Kalk ist in geringer Menge nicht schädlich; er ertheilt der Flamme einen sehr schwachen rosa-violetten Ton, welcher die Farbe seideartiger Stoffe ausserordentlich belebt; diese Färbung hindert aber nicht, dass man bei dieser Flamme selbst die zartesten Farben ebenso leicht beurtheilen kann, wie beim Tageslicht. Die Magnesia muss also für ihre Verwendung zur Beleuchtung sehr rein und besonders frei von Kieselsäure sein. Nachdem sie die Zubereitungen erlitten hat, welche der Verf. für die Ziegel (vergl. Seite 435) angegeben hat, comprimirt man sie in Matrizen von gehärtetem Stahl, welche ihr die Form cylindrischer Stifte von 4 bis 5 Centimetern Länge geben. Man kann solche Stifte auch auf *nassem* Wege erhalten; die stark calcinirte und darauf mit reinem oder borsäurehaltigem Wasser zum Teig gemachte Magnesia wird in diesem Falle in eine Glasröhre gefüllt, aus welcher man den so geformten Stift in horizontaler Lage auf eine schwach geölte Glasplatte schiebt. Nachdem derselbe getrocknet ist, wird er stark gebrannt; er wird oft fester als die durch Compression erhaltenen Stifte. Die Borsäure ertheilt dem mittelst der so präparirten Magnesia erzeugten Lichte keine merkliche Färbung. Bei den ersten Versuchen des Verfassers war der Magnesiacylinder mit seinem unteren Ende auf einem Halter befestigt, welcher ihn in verticaler Stellung erhielt. Drei oder vier kleine geneigte Röhren, welche mit ihrer Mündung etwa 2 Millimeter von der Magnesia abstanden, führten das Gasgemisch herbei; aber durch die starke Hitze, welcher die Mitte des Magnesiastiftes ausgesetzt war, wurde oft bewirkt, dass derselbe nach dem Auslöschen der Flamme etwas unterhalb der erhitzten Stelle zerbrach. Die erwähnte Aufstellungsweise des Magnesiastiftes musste daher aufgegeben werden, und derselbe wurde nun mittelst einer eisernen Stütze aufgehängt; das brennende Gasgemisch wirkte jetzt in einer verticalen Linie auf das untere Ende des Stiftes, und da die Magnesia nun regelmässig erhitzt wurde, so fand kein Zerbrechen nach dem Erkalten mehr statt. Man erlangte so eine längere Dauer der Stifte und eine merkliche Verstärkung des Lichtes. Die Dicke der Magnesiastifte ist nicht gleichgültig; es muss

offenbar zwischen der zu erheizenden Masse und der durch eine bestimmte Gasconsumtion erzeugten Wärme ein gewisses Verhältniss bestehen. Wenn man das Leuchtgas durch reines Wasserstoffgas ersetzt, erhält man eine erhebliche Vermehrung des Lichtes, und der Verbrauch an Sauerstoffgas nimmt erheblich (fast um die Hälfte) ab; es findet aber dabei ein nachher näher anzugebender Uebelstand statt. Indem der Verf. die Grundfläche des Magnesiastiftes einem einzigen Strahl der gemischten Gase aussetzte, konnte der Durchmesser des Magnesiastiftes bei dieser Modification erheblich vergrössert werden. Indem man die Grundfläche des Stiftes in Beziehung zu dem vertical gestellten Brenner etwas neigt, gelangt man zu einer Beleuchtungsart, welche, wie der Verf. glaubt, in sehr vielen Fällen leicht und ökonomisch anwendbar sein würde.

Nachdem der Verf. die Vortheile der in Rede stehenden Beleuchtungsart hervorgehoben hat, giebt er zuletzt auch die Mängel derselben an. Selbst die auf das beste zubereitete Magnesia ist unter dem Einfluss der intensiven Hitze, welche durch die Verbindung des Sauerstoffs mit den Bestandtheilen des Leuchtgases entsteht, nicht absolut unabnutzbar; sie nitrificirt sich etwas, was jedoch keinen erheblichen Uebelstand veranlasst; sie hat aber ausserdem den Fehler, sich merklich zu verflüchtigen, so dass nach Verlauf einer gewissen Zeit an der Stelle, wo der Flammenstrahl sie berührt, eine Höhlung entsteht, welche der Intensität des Lichtes nachtheilig ist. Wenn das Leuchtgas durch Wasserstoffgas ersetzt wird, so ist die Abnutzung noch stärker, und die Benutzung der Magnesia, welche bei Anwendung von Leuchtgas thunlich ist, indem man nach je einigen Tagen die beschädigten Stifte durch neue ersetzt, würde durch die Anwendung von reinem Wasserstoffgas unmöglich werden.

Diese Flüchtigkeit der Magnesia hat den Verf. veranlasst, einen anderen Körper aufzusuchen, welcher fähig wäre, ebenso viel Licht zu geben wie die Magnesia, und dabei ganz feuerbeständig wäre. Es ist ihm gelungen, eine solche Substanz in der Zirkonerde¹⁾ aufzufinden, welche alle Bedingungen erfüllt, um bei der Hydrooxygenbeleuchtung die Magnesia zu ersetzen. Der Ersparniss wegen lässt man nur den der Flamme ausgesetzten Theil aus Zirkonerde bestehen, den übrigen Theil des Stiftes aber aus Magnesia oder selbst nur aus feuerfestem Thon. Die Zirkonerde wird mit der anderen Substanz durch Comprimiren verbunden und diese Art von Löthung wird durch

1) Die zur Erzeugung des Zirkonlichtes erforderliche Zirkonerde wird durch Aufschliessen des Zirkons nach einem von Tessié du Motay beschriebenen Verfahren dargestellt. Vergl. Chemical News 1868 No. 471 p. 277; Dingl. Journ. CXCI p. 252; Polyt. Centr. 1869 p. 136.

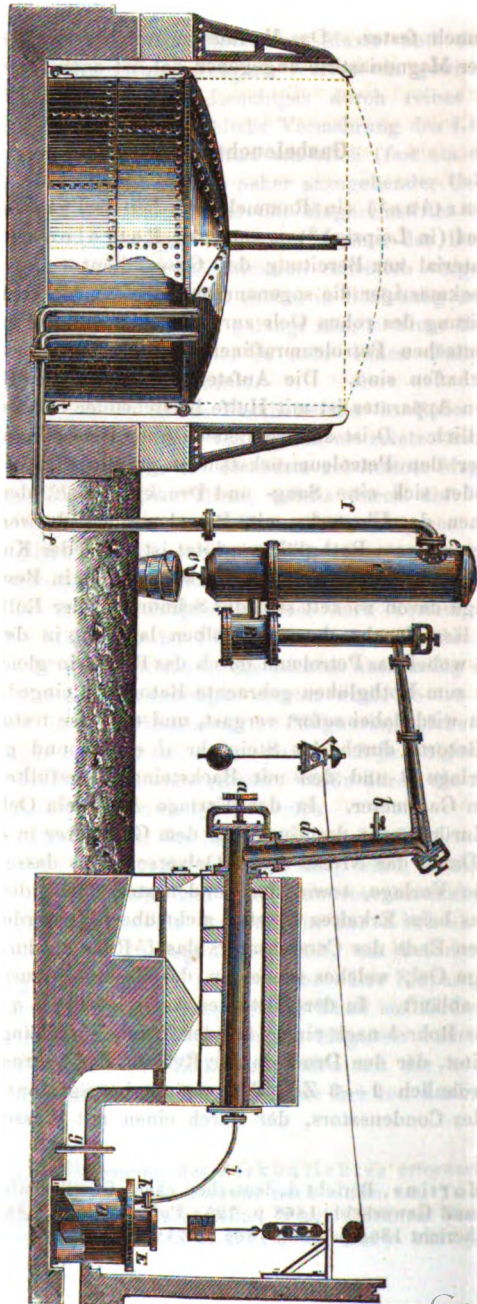
das Erhitzen noch fester. Das Verfahren, welches der Verf. für die Anfertigung der Magnesiastifte angegeben hat, ist auch für die Zirkonerde geeignet.

Gasbeleuchtung.

C. A. Martius¹⁾ (in Rummelsburg bei Berlin) schildert den von H. Hirzel (in Leipzig)²⁾ ersonnenen Petroleumgasapparat. Als Material zur Bereitung des Gases dient rohes Petroleum oder noch zweckmässiger die sogenannten Petroleumrückstände, welche bei der Raffinirung des rohen Oels zurückbleiben und die gegenwärtig sowol aus deutschen Petroleumraffinerieen, wie auch aus Amerika billig zu beschaffen sind. Die Aufstellung, sowie der Betrieb des Hirzel'schen Apparates ist mit Hülfe beistehender Skizze (Fig. 55) leicht verständlich. *D* ist ein schmiedeeiserner Behälter, welcher mit Petroleum oder den Petroleumrückständen gefüllt wird. In diesem Behälter befindet sich eine Saug- und Druckpumpe *E*, deren Kolben durch Aufziehen des Uhrwerks mit Petroleum gefüllt werden kann. Sobald die Retorte zum Rothglühen erhitzt ist, wird der Kolben durch Gewichte beschwert und darauf das Uhrwerkpendel in Bewegung gesetzt. In Folge davon wickelt sich die Schnur von der Rolle des Uhrwerks ab und lässt den beschwerten Kolben langsam in den Pumpenstiefel sinken, wobei das Petroleum durch das Rohr *i* in gleichförmigem Strahle in die zum Rothglühen gebrachte Retorte *A* eingedrückt wird. Das Petroleum wird dabei sofort vergast, und die Gase treten nun vom Kopfe *a* der Retorte durch das Steigrohr *d* empor und gelangen so durch die Vorlage *B* und den mit Backsteinen angefüllten Condensator *C* in den Gasometer. In der Vorlage *B* ist ein Oelverschluss, welcher das Zurücktreten des Gases aus dem Gasometer in die Retorte verhindert. Damit das Niveau dieses Oelverschlusses dasselbe bleibe, und damit die Vorlage, sowie der Condensator durch die Oeltheile, welche das Gas beim Erkalten absetzt, nicht überfüllt werden, befindet sich am unteren Ende des Condensators das U-Rohr *c*, durch welches das überflüssige Oel, welches wieder in das Reservoir zurückgegeben werden kann, abläuft. In der Mitte des Aufsteigerohres *a* ist ein nur $\frac{1}{4}$ Zoll weites Rohr *b* nach einem an der Wand aufgehängten Manometer hingeleitet, der den Druck in der Retorte, der während der Gasbereitung gewöhnlich 2—3 Zoll Wassersäule beträgt, anzeigt. Der obere Raum des Condensators, der durch einen mit Wasserverschluss

1) C. A. Martius, Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft 1868 p. 88; Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 725; Polyt. Notizbl. 1868 p. 300.

2) Jahresbericht 1866 p. 699; 1867 p. 746 u. 749.



versehene Deckel *e* verschlossen ist, wird mit einem porösen Material, mit Koksstücken oder Backsteinen angefüllt. Der Betrieb des Apparates ist ein höchst einfacher, vollständig gefahrlos und kann von jedem verständigen Arbeiter geleitet werden. Bei regelmässigem Betriebe läuft die Uhr ungefähr eine Stunde, und durch Aufzug der Pumpe wird so viel Petroleumrückstand aufgesaugt, dass man ca. 200 Kubikfuss Gas davon erhält. Beim Verstopfen der Röhren, welches sich jedoch leicht zu erkennen giebt durch den Manometer sowie durch Heben des Deckels am Condensator, oder endlich durch Nachlassen des regelmässigen Ablaufens des Uhrwerks, tritt, wenn der Apparat alle 5 bis 6 Wochen gereinigt wird, nicht ein. Nach zwölfmaligem Gebrauch ist es jedoch zweckmässig, den Deckel der Retorte zu öffnen und mittelst eines scharfen Eisens die Kokskrusten zu entfernen, welche sich am Boden der Retorte angesetzt haben. Das mittelst dieses Apparates erzeugte Gas ist jedenfalls das reinste Leuchtgas, welches im grösseren Maassstabe dargestellt werden kann, denn es besteht ausschliesslich nur aus Kohlenwasserstoffgasen, welche sich selbst bei grösster Winterkälte, sowie unter starkem Druck und in ausgedehnten Röhrennetzen nicht verdichten und sich, ohne eine Veränderung zu erleiden oder an Leuchtkraft einzubüssen, aufbewahren lassen. Das Petroleumgas setzt in den Röhrenleitungen keine öligen oder theerigen Theile ab, ist vollkommen frei von schwefelhaltigen oder ammoniakalischen Verbindungen und von Kohlensäure, weshalb es direct ohne weitere Reinigung in dem Gasometer angesammelt werden kann. Es ist ausgezeichnet durch sein aussergewöhnlich hohes spec. Gewicht 0,698 (Steinkohlengas hat das spec. Gewicht 0,42) und seine grosse Leuchtkraft, die $4\frac{1}{2}$ —5mal grösser ist, als die des gewöhnlichen Steinkohlengases. Daher kann es auch in Brennern gebrannt werden, die nur $\frac{3}{4}$ bis höchstens $1\frac{1}{2}$ Kubikfuss Gas per Stunde gebrauchen. Der Geruch des Gases ist zwar höchst charakteristisch, weshalb sich Undichtigkeiten in den Röhrenleitungen leicht erkennen lassen, aber verschieden und nicht so unangenehm wie der Geruch des Steinkohlengases. Er erinnert sehr an Acetylen, welches denn auch in so bedeutender Menge im Petroleumgas vorhanden ist, dass man sich die bekannten Acetylenkupferverbindungen vortheilhaft daraus in grossem Maassstabe bereiten kann. — Weitere Mittheilungen über Petroleumgas bringt Lehmann ¹⁾ und Uhland's Maschinenconstructeur ²⁾.

1) Lehmann, Journ. für Gasbeleuchtung 1868 p. 381; Polyt. Centralbl. 1869 p. 71.

2) Uhland's Maschinenconstructeur 1868 No. 6 p. 86 (vergl. ferner Dingl. Journ. CXG p. 172, 173).

Zur Darstellung von Petroleumgas liessen sich D. Hodge und R. C. Witty¹⁾ (in London) in England folgenden Apparat patentiren, der dem Petroleumgasapparat von Hirzel in Leipzig sehr ähnlich ist. Eine gusseiserne mit Ziegelstücken oder dergl. gefüllte Retorte liegt in einem Ofen, in dem sie ganz gleichmässig erhitzt werden kann. In der Nähe des einen Retortenendes wird aus einem darüber liegenden Reservoir das Petroleum eingeführt, das beim Durchgang durch die glühenden Ziegel in permanentes Gas verwandelt wird. Dieses Gas tritt am andern Retortenende zunächst in einen Waschapparat und von da in einen Gasbehälter, aus dem es durch Röhren nach den Punkten des Bedarfes geführt wird. Oben auf dem Gasbehälter befindet sich ein Rädchen, das auf einen Hebel wirkt, durch welchen, je nachdem die Glocke des Behälters sich auf oder niederbewegt, ein Hahn in dem Rohre, durch welches das Petroleum in die Retorte tritt, mehr oder weniger geöffnet wird.

Wassergas²⁾. Statt die Leuchtkraft des Gases im Glühen der Kohlenpartikelchen zu suchen, empfiehlt d'Hurcourt³⁾ (in Paris) neuerdings, das Gas möglichst vollständig zu verbrennen und in der dadurch erzielten hohen Temperatur einen unschmelzbaren Körper zum Glühen zu bringen, wozu sich besonders ein Netz aus Platindraht dienlich erweisen dürfte, wie es Gillard durch Wasserstoffgas zum Glühen bringt. Das Wassergas, wie es in Narbonne zur Beleuchtung dient, hatte nach Verver⁴⁾ bei 130 Millimeter Druck und einem Consum von 230 Litern in der Stunde eine Leuchtkraft von 12 Kerzen. In Bezug auf Schönheit, sagt Verver, lässt die Wasserstoffgasbeleuchtung wenig zu wünschen übrig; besonders die Ruhe und Unbeweglichkeit der Flamme giebt ihr gegenüber der ewig beweglichen des Leuchtgases hohen Werth, und auch auf die Augen wirkt natürlicher Weise dies ruhige von einem weissglühenden Körper ausstrahlende Licht wohlthätig. Das Erleuchtungsvermögen ist sehr gross. Im Allgemeinen stehen die Laternen in den Strassen von Narbonne in Entfernungen von 50 Meter und dies genügt zur völligen Erleuchtung der Stadt. Eine 99 Meter lange und $4\frac{1}{2}$ Meter breite Strasse war wegen geringer Frequenz nur mit zwei an den Enden aufgestellten Laternen erleuchtet, die hinreichten, um die Strasse zu erhellen. Aehnliches berichtet d'Hurcourt aus Passy. Die dortigen Einrichtungen brachten ihn später darauf, das Wasserstoffgas durch Leuchtgas zu ersetzen. Man nimmt gewöhnlich an, dass von allen Gasen Wasserstoff

1) D. Hodge u. R. C. Witty, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 138.

2) Jahresbericht 1859 p. 639, 642; 1862 p. 700; 1864 p. 697.

3) d'Hurcourt, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 254.

4) Jahresbericht 1859 p. 642.

beim Verbrennen die grösste Wärmemenge erzeugt, was allerdings in Bezug auf gleiche Gewichte, nicht aber auf gleiche Volumina, richtig ist. So erzeugt nach Dulong 1 Kubikmeter Wasserstoff beim Verbrennen 3106 Wärmeeinheiten, 1 Kubikmeter Kohlenoxydgas 3180. Sucht man nun nach der Höhe der in beiden Fällen erzeugten Temperatur, so ist der Vortheil auf Seite des Kohlenoxyds, wie man sich leicht durch Rechnung nach dem von Ebelmen eingeschlagenem Wege überzeugen kann. Die Wärmekapazität der verschiedenen Verbrennungsprodukte kann man hierbei als gleich annehmen, ohne dass dadurch der Vergleichbarkeit der Zahlen unter sich Eintrag geschehe. Berechnet man auf dieselbe Weise die Temperatur der Verbrennungsprodukte von 1 Kubikmeter Kohlenstoffdampf, so findet man gleichfalls dieselbe Zahl. Das Produkt der vollständigen Verbrennung eines Kubikmeter Leuchtgas hat nun dieselbe Temperatur, wie das Verbrennungsprodukt von 1 Kubikmeter Wasserstoffgas, und da die Volumina der Verbrennungsrückstände von Leuchtgas und Wasserstoffgas zu einander im Verhältniss von 10 : 3 stehen, so kann man annehmen, dass, wenn 230 Liter Wasserstoff ein Verbrennungsprodukt geben, welches hinreicht, ein Platinnetz mit der Intensität von 12 Kerzen leuchten zu machen, auch 80 Liter Leuchtgas dieselbe Wirkung haben werden. Bei den gewöhnlichen Brennern ist aber nur eine Leuchtkraft von 5 Kerzen auf 100 Liter zu erwarten, während die neue Beleuchtungsmethode 13 Kerzen auf 100 Liter erwarten lässt. Bei Ausführung des Verfahrens zeigten sich Schwierigkeiten in Betreff des zu verwendenden Brenners; weder Schlösing's Löthrohr¹⁾, noch die Bunsen'sche Lampe erwiesen sich praktisch, ebenso wenig der Gillard'sche Brenner. Endlich gelang es, durch Vermischen des Leuchtgases mit Luft im Gasometer zum Ziel zu kommen. Ein Gemisch von 35 Th. Gas und 65 Th. Luft gab bei einem Consum von 220 bis 230 Liter und 65 Millimeter Druck ein Licht von 10—11 Kerzen. Auf 10 Kerzen kommen somit 80 Liter Gas oder 100 Liter auf 12 Kerzen, statt auf 15, wie berechnet. Weitere Mittheilungen über die gefahrlose Bereitung des Gasmisches sowie einige noch vorzunehmende Verbesserungen stellt d'Hurcourt für die nächste Zeit in Aussicht.

Das Verfahren der Bereitung von Leuchtgas aus Braunkohlentheer von P. Rouvel²⁾ in Halle a/S. ist in jüngster Zeit³⁾ auf der Entsilberungsanstalt „Gottesbelohnungshütte“ der Mansfeld-

1) Jahresbericht 1866 p. 729; 1867 p. 787.

2) Jahresbericht 1867 p. 753.

3) Berggeist 1868 p. 219; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 68; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1129.

schen Gewerkschaft sowie in der Eisengiesserei und Maschinenwerkstatt von Hornung & Rabe in Sangerhausen etc. in Anwendung gekommen und soll sich sehr gut bewähren. Wie behauptet wird, reicht für 50 bis 200 Flammen ein Platz von 10 Fuss Breite, 14 Fuss Länge bei 10 Fuss Höhe aus. Das gemauerte Bassin fordert für 50 Flammen $8\frac{1}{2}$ Fuss Durchmesser und 6 Fuss Tiefe, für 100 Flammen 10 Fuss Durchmesser und 7 Fuss Tiefe, für 200 Flammen $12\frac{1}{2}$ Fuss Durchmesser und 8 Fuss Tiefe. Zu 50 bis 100 Flammen genügt eine Retorte (wenn man nicht vorzieht, eine zweite zur Reserve aufzustellen) nebst Waschgefäss und Reinigungsapparat, alles von Gusseisen; mit 2 Retorten kommt man für 100 Flammen aus. Die Gasbehälter haben 300, 500 und 900 Kubikfuss Inhalt und kostet eine complete derartige Anlage 350, beziehungsweise 400 und 500 Thlr. Für Rohrleitungen pflegt man 6 Sgr. pro laufenden Fuss, für Hähne und Brenner $12\frac{1}{2}$ Sgr. pro Flamme zu zahlen. Besondere Gebäude sind nicht nöthig. Der Apparat zu Gottesbelohnung zu 100 Flammen passend, mit 76 dergleichen wirklich versehen, erforderte 400 Thlr. für den eigentlichen Apparat, 120 Thlr. für Mauerwerk zum Gasometer, Bassin und Ofen, $627\frac{4}{5}$ Thlr. für 3139 laufende Fuss Röhren innerhalb und ausserhalb der Gebäude, $312\frac{2}{3}$ Thlr. für 76 Hähne und Brenner, $447\frac{7}{10}$ Thlr. für Erdarbeiten, Frachten und Diverse, im Ganzen $1224\frac{1}{6}$ Thlr. Rechnet man dazu die Flammeneinrichtung in den Zimmern und Büreaus, so kommt man auf eine Gesamtsumme von rund 1300 Thlr. Jede Retorte producirt stündlich ca. 60 Kubikfuss Gas und jede Flamme consumirt ca. 1 Kubikfuss in derselben Zeit im Selbstkostenpreis von $1\frac{1}{4}$ Pfg. und von einer Lichtstärke, welche 8 Wachskerzen entspricht. Gegen Solaröl ist dies kaum theurer, die grössere Reinlichkeit und die Intensität der Flammen empfehlen aber das Gas und überdies fällt das Füllen der Lampen, die Reinigung und Erhaltung derselben weg. Da das Theer- und Oelgas viel reicher an Kohlenwasserstoff ist als Steinkohlengas, so beschränkt sich der Consum für gleiche Lichtstärke auf $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ des letztern, was auf die Dimensionen der Gasbehälter und Röhrenleitungen, resp. auf die Wärmeentwicklung und Menge der Verbrennungsprodukte in Zimmern einwirkt. Nach den bisherigen Erfahrungen verbrauchen Schnittbrenner 0,8 Kubikfuss, Lochbrenner 0,93 Kubikfuss Theergas pro Stunde, so dass man bei Berechnungen mit 1 Kubikfuss im Werth von ca. $1\frac{1}{2}$ Pfg. ziemlich sicher geht. Die Lochbrenner verdienen den Vorzug, sie geben mehr Licht, vertragen stärkeren Luftzug, sind leichter zu reinigen und weniger empfindlich gegen Staub und Schmutz als Schnittbrenner. Die Erzeugung des Gases hat keine Schwierigkeiten. Zur Darstellung des Gases aus Theeren und Oelen ist jeder Arbeiter brauchbar; die der Retorte zu gebende Temperatur lässt sich leicht treffen,

der Theerzufluss leicht reguliren. Die Retorte kann jederzeit kalt gelegt und nach Bedürfniss wieder angefeuert werden, die Gasentwicklung ist nach kurzer Zeit in Gang zu bringen, der Consum an Retorten äusserst gering. — Es scheint, dass verschiedene Oele mit den Braunkohlentheeren concurriren werden, nicht allein bezüglich des Preises, sondern auch wegen leichter Verarbeitung. Das Resultat einiger Versuche, welches jedoch wegen Betriebsstörungen und Anwendung kleiner Quantitäten noch der Bestätigung bedarf, weist darauf hin, dass Paraffinöle sich leichter vergasen, etwa 10 Proc. Gas mehr, an Rückstand aber weniger liefern, als Theere und dass letztere im Sommer sich besser verwenden lassen als im Winter, wo sie teigartige Consistenz annehmen, sogar erstarren und vorgewärmt werden müssen, was bei ersteren nicht der Fall ist. Aus 100 Pfund der besseren Paraffinöle hat man ca. 1000, aus den dunkeln Sorten wie aus Braunkohlentheeren 800 bis 900 Kubikfuss Gas erhalten. Der Preis derselben schwankt zwischen 2 bis $2\frac{2}{3}$ Thlr. pro Ctr. an der Verbrauchsstelle. — In neuerer Zeit wird an Stelle des aus Oelen und Theer bereiteten Fettgases die Anwendung von Mischgas, bestehend aus 2 Vol. gewöhnlichem Steinkohlengas und 1 Vol. Fettgas, empfohlen, weil das Mischgas nur wenig theurer als Steinkohlengas ist, bezüglich der Leuchtkraft aber zum Steinkohlengas sich verhält wie $2\frac{3}{4} : 1$. Bei fernerer Berücksichtigung des Umstandes, dass die Mischgasanstalten in Bezug auf Anlagekosten fast ebenso billig wie Fettgasanstalten sind und ebenso wenig Raum und Bedienung wie letztere beanspruchen, scheint es möglich, dass die Mischgasanstalten mit den Fettgasanstalten erfolgreich concurriren werden. Liebau¹⁾ sucht aus Braunkohlentheer und Petroleum Gas darzustellen.

Friedleben²⁾ beschreibt Versuche über die Darstellung von Luftgas³⁾. Seit etwa zwölf Jahren hat man sich vielfach bemüht, die grosse Flüchtigkeit verschiedener Oele und Essenzen nicht nur zur Aufbesserung des Leuchtgases, sondern auch zu einer so starken Imprägnirung der atmosphärischen Luft zu benützen, dass diese selbst brennbar wird und zur Beleuchtung verwendet werden kann. In der Ausstellung des Jahres 1867 in Paris waren 2 derartige Konstruktionen zu sehen. Bei der einen, der amerikanischen, wurde die Luft mittelst einer Luftpumpe in einem Cylinder comprimirt, der in seinem Innern eine Abtheilung mit feinem Petroleumäther enthielt, über welche die

1) Liebau, Journ. für Gasbeleuchtung 1868 p. 243.

2) Friedleben, Journ. für Gasbeleuchtung 1868 p. 292; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 304.

3) Jahresbericht 1856 p. 322; 1863 p. 727; 1864 p. 700; 1868 p. 702, 703.

Luft in kleinen Portionen zu streichen hatte, worauf sie an dem aussen angebrachten Brenner angezündet werden konnte. Eine andere Construction war eine französische, von Mille in Paris. Bei dieser ist die Differenz in der spec. Schwere der Luft (welche immer entstehen muss, wenn die Luft sich in einem Gefäss mit Dämpfen sättigt und dadurch schwerer wird, als die äussere) benutzt, um ohne alles weitere Zuthun eine Strömung der Luft über sogen. Gazolène und dadurch ihre Imprägnirung zu bewirken. Mille wendet einen Streichapparat mit 3 Etagen an, stellt ihn in entsprechende Höhe und lässt die Luft ohne alle mechanische Vorrichtung frei einziehen; die sich imprägnirende Luft fällt von Etage zu Etage, bis sie endlich durch den Ausgang des Gefässes in die gewöhnliche Gasleitung gelangt und als Gas an den Brennern angezündet werden kann. Die Strömung ist hier also einzig und allein dadurch bewirkt, dass die imprägnirte Luft schwerer geworden ist, als die äussere atmosphärische Luft und wenn man auch das Sinnreiche dieses Gedankens und dessen Ausführung anerkennen muss und der Effect ein sehr frappanter ist, so entsteht doch gar bald die Frage, wie hoch man den Apparat zu stellen hat, um die Wirkung zu erlangen. Dies wird in erster Linie davon abhängen, welche spec. Schwere die äussere Luft jedesmal hat und dann wie viel Flammen gespeist werden sollen, also welches Quantum in Momenten starker Beleuchtung gefordert werden kann. Je nach dem Wärmegrad ändert sich aber das spec. Gewicht der Luft und dies zeigt sofort, dass im Winter die Apparate weit höher aufgestellt sein müssen als im Sommer, um die nöthige Differenz zur Strömung zu bewirken. Offenbar hat man zur Speisung einer mittlern Anzahl von Flammen schon weit über Haushöhe hinauszugehen, und hierin liegt eben die Schwierigkeit der Ausführung des Mille'schen Systems, eine Schwierigkeit, die dasselbe aus der Praxis hinaus in das Bereich laboratorischer interessanter Experimente verweist. Dazu kommt aber noch, dass je nach Flammenzahl die Apparate sich sehr vergrössern müssen und schliesslich ein doch etwas zu gefährliches Magazin von Gazolène bilden. — Durch das Interesse an diesem Apparat wurde Gasingenieur Friedleben, wie er auf der in Stuttgart kürzlich abgehaltenen 8. Hauptversammlung der Gasfachmänner mittheilte, veranlasst, Versuche mit Gazolène zur Darstellung von Luftgas anzustellen, hauptsächlich, um sich ein richtiges Bild darüber machen zu können, wie sich Leuchtkraft und Preis verhalten würden. Er verwendet einfach einen kleinen Gashälter, den er mit Luft füllte, liess die Luft unter sehr schwachem Druck in einem nach Mille's Princip gebauten Apparat über die Schichten des Gazolène's streichen und fand:

1. dass das erhaltene Gas im Anfang ein sehr schönes war,
2. dass aber ohne ganz besondere Manipulationen für fortgesetzten

Zulauf des Materials eine gleichmässige Leuchtkraft nicht erzielt werden kann,

3. dass das gewonnene Gas ein sehr theures ist.

Folgendes ist das Zahlenergebniss seiner Versuche: In den Apparat waren eingefüllt 1540 Grm. Gazolène. Das Gas wurde durch einen Rohrzug von ca. 200 Fuss geleitet, der durch 5 verschiedene Temperaturen geleitet war. Das Gas wurde aus einem Argandbrenner verbrannt. Der kleine Gashälter wurde bis 11 mit Luft gerüllt und ging bis 1 herunter.

Das	1. Mal	brauchte es	1 Stunde	5 Minuten,
"	2.	"	"	1 " 21 "
"	3.	"	"	1 " 16 "
"	6.	"	"	— " 42 "
"	9.	"	"	— " 46 "
"	14.	"	"	— " 37 "
"	16.	"	"	— " 30 "
"	17.	"	"	— " 27 "
"	18.	"	"	— " 25 "
"	22.	"	"	— " 18 "

und dann brannte die Flamme unbrauchbar. — Im Anfang zeigte der Schnellzählmeter einen stündlichen Verbrauch von 1,5 Kubikfuss und ging gegen Ende bis auf 3,5 Kubikfuss. Der Photometer zeigt Anfangs 14 bis 16 Lichtstärken (6er Stearin) die allmähig bis auf 7 herunter gingen. — Drei Pfd. Gazolène dienten zur Darstellung von Gas während 16 Stunden für 1 Argandbrenner und diese Beleuchtung kostete 37,8 Kr., mithin ca. $2\frac{3}{8}$ Kr. pro Stunde. Hierbei ist der Werth des Rückstandes nicht in Abrechnung gebracht; würde man ihn zum Preis des gewöhnlichen Benzins zurückberechnen, so würde sich das Gas pro Stunde auf $1\frac{3}{4}$ Kr. oder 1000 Kubikfuss engl. auf ca. 10 bis 11 fl. stellen. Das ursprüngliche Gazolène hatte ein spec. Gewicht von 0,620, der Rückstand von 0,690. Die sich verflüchtigenden Dämpfe liegen also in der Differenz von 0,07, eine gewiss sehr unbedeutende Differenz. Die Condensation war in der Mitte des Experiments sehr beträchtlich. Aus dem Wassersack nach dem Freien zu, wurde zweimal abgezapft, zusammen ca. 60 Grm., die sich aus einem offenen Gefässe binnen 18 Stunden vollständig verflüchtigten.

Die Ueberführung von Luft in Leuchtgas durch Carburiren desselben ¹⁾ steht abermals auf der Tagesordnung. Diesmal sind es die belgischen Ingenieure Müller u. Methel ²⁾ in Jemappes,

1) Jahresbericht 1856 p. 422; 1863 p. 727; 1864 p. 700; 1866 p. 702 u. 703.

2) Müller u. Methel, Technologiste 1868 No. 11 p. 173; Illustr. Gewerbezeit. 1868 p. 262; Polyt. Notizbl. 1868 p. 263.

die sich auf die Bereitung von „Luftgas“ ein Patent ertheilen liessen. Der zum Carburiren dienende Kohlenwasserstoff ist Petroleumäther (wie bei dem Apparate von Marcus) ¹⁾. Die Einrichtung ist im Princip folgende: Die zu benutzende atmosphärische Luft befindet sich in einem Behälter über Wasser abgesperrt, ganz nach Art der gewöhnlichen Gasometer; bei kleinerem Umfange ist die Cysterne aus Eisen- oder Zinkblech angefertigt, bei grösserem ist sie aus Ziegelsteinen gemauert. Die Hebung der Glocke durch die Luft, welche mittelst einer Zuführungsröhre in die Cysterne eingeführt wird, erleichtert die Anbringung von Gegengewichten, sowie andernseits die Senkung der Glocke unter einem stets gleichmässig normirten Druck erfolgt, damit durch die Röhrenverbindung, welche in den Carbürateur hinüberführt, stets nur eine gewisse Menge Luft ihren Ausweg nehme. In diesem Carbürateur, welcher aus Blech gearbeitet und viel kleiner als der Gasometer ist, findet nun die Mischung der atmosphärischen Luft mit der Naphta statt, und zwar in der Weise, dass während letztere in dem Gefäss ausgegossen verdunstet, die durchstreichende Luft mit der gasförmigen Naphta sich vermischt und diese mit sich fortführt. Die Fortführung aber geschieht durch ein System von Röhren, die in den Brenner ausmünden, wo das Gasgemisch angebrannt wird. Da die Leuchtkraft des Gasgemisches durch die relativen Mengenverhältnisse bedingt ist, in welchen die beiden Bestandtheile mit einander gemischt sind, so darf der Durchmesser der Luftzuführungsröhre nach dem Carbürateur eine gewisse Grösse nicht übersteigen, sowie auch die innere Einrichtung des genannten Behälters von der Art ist, dass, mag auch noch so viel Naphta ausgegossen sein, doch nur die angemessene Menge von Naphtadünsten mit der Luft in Berührung kommen. Durch diese Controle in der Mischung und durch die gleichmässig wirkende Druckvorrichtung im Gasometer wird die Ruhe und die Gleichmässigkeit der Flamme in Grösse und Leuchtkraft erzielt. Die Grösse des Gasometers und des Carbürateurs ist von der Anzahl der Brenner abhängig und durch Anbringung von Sicherheitsventilen, von Abschlüssungs- und Oeffnungshähnen wird der Apparat in oder ausser Thätigkeit gesetzt. Die Entzündung des Gasgemisches an den Brennern findet nur durch Zutritt des Sauerstoffs der äusseren Atmosphäre statt, daher ein Rückwärtsabrennen des Gasgemisches in die Röhren nicht erfolgen kann. Die Neigung zu explodiren erhält das Gemisch aber erst bei einem ganz bestimmten Mischungsverhältniss der beiden Bestandtheile und zwar wo die Naphta in ungleich geringerer Menge vorhanden ist. Indess kann bei guter Leitung und sorglicher Ueberwachung der Gasbereitung ein solches Mischungsverhältniss sich gar nicht bilden.

1) Jahresbericht 1866 p. 702.

Ein Flügelbrenner von 7 Wachskerzen Lichtstärke consumirt in der Stunde 30 Grm. Naphta im Werthe von 2 Centimes, 1000 Grm. zu dem höchsten Preis von 10 Frs. gerechnet; derselbe Brenner würde aber in derselben Zeit 150 Liter Kohlegas verbrauchen, die einem Werth von 4 Centimes gleichkommen, den Kubikmeter Gas zu 70 Centimes gerechnet. Ausser der grösseren Wohlfeilheit ist aber die Naphtaf Flamme auch wegen ihrer Geruchlosigkeit der Kohlegasflamme vorzuziehen. Nimmt man noch in Betracht, dass die Beleuchtung mittelst Naphtagas gefahrlos ist, dass der Gasentwicklungsapparat wohlfeil und in allen Grössen darstellbar ist, und überall, in Werkstätten, Fabriken, Hüttenwerken, Kasernen, Spitälern, Magazinen, Schulen, Kirchen, Landhäusern u. s. w. angebracht werden kann, so steht dieser Beleuchtungsweise jedenfalls eine bedeutende Zukunft in Aussicht, wie sie bereits namentlich in Belgien eine ansehnliche Verbreitung gefunden hat¹⁾.

Ueber die Schwefelung und Entschwefelung (Regeneration) der Laming'schen Masse hat auch Henning²⁾ Versuche angestellt. Denselben lagen folgende, in der Praxis beobachtete Thatsachen zu Grunde; 1. die geringe Activität frischen Eisensteins und dessen Zunahme an Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche; 2. die starke Absorption von Schwefelverbindungen aus dem Gase in alter Masse, deren Eisengehalt nur noch ein geringer, der Schwefelgehalt aber ein sehr grosser war; 3. das langsame Regeneriren länger gebrauchter Massen; 4. die Entwicklung grosser Mengen Ammoniak aus der regenerirenden Masse, welche während des Gebrauches fast ammoniakfreies Gas geliefert hat; 5. die Auffindung nur ganz geringer Mengen von schwefelsauren Verbindungen in sogar lange im Gebrauche gewesener Masse. Diese Thatsachen und darauf bezügliche Versuche führten zu der Ansicht, dass der Vorgang beim Reinigen des Gases der sei, dass der Schwefel im Gase an Schwefelammonium, theilweise vertreten durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelcyanammonium, das Eisenoxyd nicht nur zu Schwefeleisen umändert, sondern dass auch das Schwefelammonium mit dem Schwefel der gebrauchten Massen höhere und fixe Schwefelammoniumverbindungen bildet, welche letzteren während der Regeneration das durch dieselbe bereits oxydirte Schwefeleisen wieder schwefeln, dabei Ammoniak entwickeln, und bei diesem Kreisläufe nicht nur den ganzen Schwefel (sowol den mitgebrachten, als auch den in der alten Masse vorgefundenen und theilweise aufgenommenen), welcher nicht bereits als Schwefelwasserstoff wieder zur Schwefelung des Eisenoxydes fortgegangen ist, fallen

1) Vergl. G. Lunge, Jahresbericht 1867 p. 761.

2) Henning, Journ. für prakt. Chemie CII p. 411; Polyt. Centralbl. 1868 p. 466; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 509; Chem. Centr. 1868 p. 68.

lassen, sondern auch den Schwefel ausscheiden, welcher zu dem Schwefelwasserstoffe gehört, der sich aus der Feuchtigkeit der Masse und dem Schwefeleisen bei dessen Transformirung in Sauerstoffverbindungen bildet. Dass sich in selbst lange gebrauchter Masse nur wenig Schwefelsäure findet, ergeben folgende Befunde, die auf 100 Th. bei 100° getrockneten Eisenstein bezogen sind:

In Gebrauch gewesene Masse	Hat gegeben:			
	Schwefel	Schwefelsäure	SO ₂ auf S re- ducirt	NH ₄ O
1 Mal	1,08	0,892		0,338
2 "	5,56	1,555	0,685	0,505
3 "	10,39	3,895	1,560	0,815
4 "	13,29	6,002	2,401	0,961
5 "	18,59	8,128	3,251	1,120
6 "	22,68		Fehlt	1,241

Diese Schwefelsäure war theils in neutralen in Wasser löslichen Ammoniakoxyd- und Eisenoxydulsalzen, theils in basischen durch Säuren extrahirten Verbindungen enthalten. Die Thatsachen, dass alte Masse, die nur noch wenig Eisen, aber sehr viel Schwefel enthält, aus dem Gase Schwefelverbindungen absorbirt, erklärt sich aus dem Verhalten des Schwefelammoniums gegen Schwefel; eine wässerige Lösung von Schwefelammonium nimmt Schwefel auf, und umgekehrt dürfte man erwarten, dass feuchter Schwefel Schwefelammonium absorbiren würde, wie denn auch ein Versuch ergab, in welchem stark schwefelhaltiges Leuchtgas durch Wasser geleitet wurde, in dem Schwefelblumen suspendirt waren. Es wurde dabei das Rohgas so lange vom Schwefel vollständig gereinigt, bis das Wasser eine dunkle orange Färbung angenommen hatte. Gleiches Rohgas durch Wasser allein geleitet verlor seinen Schwefel nicht vollständig. Da der Schwefel im Wasser das Schwefelammonium des Gases zurückhielt, so durfte man wohl annehmen, dass viel Schwefel in der feuchten Reinigungsmasse auch viel Schwefelammonium aus dem Gase absorbiren und fixiren müsse, und dass die starke Ammoniakentwicklung bei der Regeneration eben hiervon die nothwendige Folge sei. Wie weit das Absorptionsvermögen von amorphem, in feuchter Reinigungsmasse enthaltenem Schwefel reicht, und wie weit dieses Absorptionsvermögen von dem Feuchtigkeitsgrade der Reinigungsmasse und anderen Umständen, z. B. der Temperatur abhängig ist, das müssen weitere Arbeiten ergeben; doch dürfte bei den zur Lösung dieser Fragen anzustellenden Versuchen in Betracht zu ziehen sein, dass ein höheres Schwefelammonium schon

durch seine Lösung in Wasser in Schwefel und in ein niedrigeres Schwefelammonium zerlegt werden kann, welches flüchtiger ist, als die Schwefelammoniumverbindungen der Reinigungsmasse, in welcher, wie die Gasbereitung im Grossen nachweist, eine Sättigungscapacität existiert. Um hierüber mehr Einsicht zu erhalten, wurde über eben aus der Maschine genommene gebrauchte Masse gereinigtes Leuchtgas geführt und in den Hinterlagen weder Schwefelwasserstoff nachgewiesen, noch auch eine Quantität Ammoniak, die grösser gewesen wäre, als der unwesentliche Gehalt des angewendeten gereinigten Leuchtgases. Es ging die Ammoniakentwicklung erst dann an, als atmosphärische Luft statt Leuchtgas über die Masse geführt wurde. Aus diesen angegebenen Versuchen geht hervor, dass der bei der Regeneration in die Masse gekommene Schwefel als Absorptionsmittel für die Schwefelverbindungen im Gase auftritt. Er tritt aber auch als Vermittlungsglied für die Schwefelung des Eisenoxydes selbst auf, wie aus dem Verhalten des Eisenoxyds gegen Rohgas ersichtlich ist.

Wenn Schwefelammonium mit feuchtem Eisenoxyd zusammentrifft, so bildet sich auf der Oberfläche des Eisenoxyds ein Schwefeleisen, welches der Hauptsache nach Fe_2S_3 ist; gleichzeitig aber wird aus dem mit dem Schwefelammonium des Gases sich sättigenden Schwefel der Masse und dem sich mitbildenden Schwefeleisen ein höheres Schwefeleisen entstehen, welches mit hoch geschwefeltem Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff Trisulphocarbonate bildet, so wie mit dem Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyanammonium-Verbindungen des Gases in weitere Verbindungen eingeht, die nach den damit angestellten analytischen Versuchen wahrscheinlich zu den Schwefelwasserstoff-Rhodianwasserstoff-Verbindungen gehören; denn da Steinkohlen, mit Schwefelkies destillirt, und glühender Kohlenwasserstoff, mit Schwefeldämpfen bei Gegenwart von Stickstoff durch glühende Röhren geleitet, Schwefelkohlenstoff- und Schwefelkohlenstickstoff-Verbindungen geben müssen, so können diese Verbindungen nie fehlen, und sie müssen, da das Ammonium der Träger dieser Kohlenstoffkörper ist, als Substitute des Schwefelammoniums angesehen werden, in welcher Eigenschaft sie an das Eisen treten und dieses in ihren Atomencomplex hineinziehen. Neben diesen Schwefelkohlenstoff- und Schwefelcyan-Verbindungen sind aber auch die stickstoffhaltigen Basen, sowie eine Reihe condensirbarer Kohlenwasserstoffdämpfe in diesen organischen Eisenverbindungen enthalten; es werden diese letzteren bei der durch die Regeneration sich steigenden Temperatur ¹⁾ in höherem oder geringerem Maasse je nach

1) In stark mit Wasser befeuchteten Haufen erhielt sich 3 Mal gebrauchte regenerirende Masse constant bei 58° , auf welche Temperatur sie im Sommer schneller gelangt als im Winter, daher auch im Sommer schneller regenerirt.

ihrem Vorkommen und ihrer Zusammensetzung wieder flüchtig, und sind nebst den organischen Basen die Veranlassung zu dem eigenthümlichen penetranten Geruche, welcher in den Reinigungsräumen sich entwickelt und der Gewebefaser so dauernd anhaftet. In ihrem Verhalten sowol bei der Schwefelung, wie bei der Entschwefelung sind diese Verbindungen aber dem gewöhnlichen Schwefelammonium und Schwefeleisen gleich: die Kohlenstoffkörper entweichen entweder, ihren Schwefel fallen lassend, oder sie bleiben als für die Reinigung indifferente Körper in der Masse zurück.

Die geringe Activität frischen Eisenoxyds und dessen zunehmende Reinigungsfähigkeit nach mehrmaligem Gebrauche erklären sich theils aus der physikalischen Beschaffenheit des Materials (die gröblichen Eisensteinkörnchen bieten weniger Fläche dar, als das nach mehrmaliger Regeneration in feinstem Molecularzustande befindliche Eisenoxydhydrat) und aus dem wechselnden Gehalte an Schwefel. Wie der Schwefel als ein das Schwefelammonium absorbirendes Medium in der Schwefelung auftritt, so tritt bei der Entschwefelung (Regeneration) das Schwefeleisen auf. In der schwarzen Reinigungsmasse, aus fein vertheiltem Schwefeleisen bestehend, gemengt mit Schwefel, Schwefelammonium und Wasser absorbiert das Schwefeleisen Sauerstoff aus der Luft und bildet schweflige saure Eisensalze, welche im *status nascendi* aus dem gleichzeitig Schwefelammonium und Schwefeleisen sich bildenden Schwefelwasserstoffe, unter Bildung von Wasser, regulinischen Schwefel ausscheiden, und so lange wieder vom Schwefelammonium in Schwefeleisen umgewandelt werden, als der Schwefel noch Schwefelammonium festhält, und nur so durch den Kreislauf des Schwefels ist es möglich zu erklären, dass, wenn in der Regeneration begriffene Beete von Masse so umgestürzt werden, dass das obere bereits oxydirte Eisen nach unten, das untere noch schwarze darauf nach oben gebracht wird — in ganz kurzer Zeit eine Umsetzung erfolgt — dass die obere Masse wieder roth, die untere schwarz geworden ist. Der aus dem Schwefelammonium und dem Schwefeleisen und Wasser unter Einwirkung von Luft sich bildende Schwefelwasserstoff dringt in die poröse Masse und schwefelt das Eisenoxyd von Neuem. Aus dieser Entschwefelung des Schwefelammoniums folgt die Entwicklung des Ammoniaks bei der Regeneration, welche Ammoniakentwicklung wieder einen Beweis dafür giebt, dass man es in der schwarzen Masse mit gebundenem Ammoniak zu thun hat. Aus eben dem Grunde auch regenerirt eine neue wenig gebrauchte Masse in kurzer Zeit; denn wenig Schwefel kann auch nur wenig Schwefelammonium aufnehmen und den Schwefel des Schwefelammoniums an vieles sich bildendes Eisensalz bald abgeben, während alte schwefelreiche Masse viel Schwefelammonium aufnehmen wird und dieses an nur wenig Eisen abgeben kann, mithin das wenige Eisen viel

Zeit zur Zerlegung der grösseren Mengen Schwefelammonium gebraucht. So erklärt sich schliesslich auch die Bildung der nur geringen Menge schwefelsaurer Salze, weil solche erst entstehen können aus den letzten Atomen von Schwefeleisen, gebildet durch Zersetzung des letzten Schwefelammoniums. Wäre Fe_2S_3 die einzige Schwefelungsstufe, welche bei der Schwefelung entsteht, dann dürften sich gar keine Schwefelsäureverbindungen bilden¹⁾, da aber nach vorliegenden Versuchen, wie die kleine Tabelle ergibt, ein regelmässiges Steigen der Schwefelsäure und des Ammoniumoxyds existirt, so müssen neben dem Fe_2S_3 theils höhere, theils niedere Schwefelverbindungen sich bilden, welche zur Oxydation des Schwefels disponirt sind. Ein fortgesetztes Steigen der Schwefelsäure jedoch muss bei längerem Gebrauche der Masse nach gemachten Versuchen in Abrede gestellt werden, was wahrscheinlich mit der Zersetzbarkeit der Schwefelsäure und namentlich der basisch schwefelsauren Metallsalze in dem regenerirenden Haufen zusammenhängt, worüber erst weitere Versuche endgiltige Resultate liefern werden.

H. Deicke²⁾ (in Mühlheim a./Ruhr) hat die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxyd untersucht, indem er über reines Eisenoxydhydrat 24 Stunden lang einen Strom Schwefelwasserstoffgas leitete. Das Material wurde dann acht Tage lang unter Mitwirkung von Wärme und Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt und nachdem es regenerirt worden war, untersucht. Es ergab sich, dass die angewandten 2,286 Grm. Eisenoxydhydrat 1,255 Grm. ausgeschiedenen Schwefel und ausserdem noch 0,025 Grm. an Eisenoxydul gebundene Schwefelsäure enthielten. Abgesehen von der Schwefelsäure fanden sich somit auf 100 Th. Eisenoxyd 70 Th. Schwefel. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Laming'sche Masse (ein Gemenge von Kalkhydrat, Kalksulfat, Kalkcarbonat und Eisenoxyhydrat) findet Bildung von Schwefeleisen und Schwefelcalcium statt, während gleichzeitig Schwefel ausgeschieden wird. Wird dieses Gemenge dann der Luft ausgesetzt, so bildet sich Kalkcarbonat und Eisenoxydhydrat unter Abscheidung von freiem Schwefel, während Schwefelsäure nur in verschwindend kleiner Menge sich bildet und dann immer an Eisenoxydul gebunden ist. Ueber den Vorgang beim Reinigen des Gases durch die Laming'sche Masse sind ferner Mittheilungen gemacht worden von Buhe³⁾ (in Dessau) und von Cox⁴⁾.

Schneider⁵⁾ hat Versuche angestellt über die Wiederbe-

1) Vergl. die Untersuchungen von A. Wagner (in München) Jahresbericht 1867 p. 760 und die Anmerkung auf derselben Seite.

2) H. Deicke, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 160 u. 248.

3) Buhe, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 248 u. 338.

4) Cox, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 248.

5) Schneider, Annal. du Génie civil 1868 Février p. 113; Dingl.

lebung der Laming'schen Reinigungsmasse. Die allgemein gebräuchliche Masse zum Reinigen des Steinkohlengases von seinem Schwefelwasserstoffgehalt, welche aus Eisenoxyd und schwefelsaurem Kalk besteht, verliert bekanntlich nach einiger Zeit ihre Wirksamkeit, so dass man sie durch neue Substanzen ersetzen muss. Der Verf. hat nun ein Mittel gefunden, um die wirksam gewordene Reinigungsmasse beliebig oft wiederbeleben zu können. Hierzu vermischt man dieselbe mit der Hälfte ihres Gewichtes Eisenfeile; man braucht dann nur das Gemenge mit Wasser zu tränken und von Zeit zu Zeit die Oberfläche zu erneuern; der in der Masse enthaltene freie Schwefel verbindet sich mit der Eisenfeile zu Anderthalb-Schwefeleisen, welches in Berührung mit Luft und Wasser in Eisenoxyd übergeht.

Max Schaffner¹⁾ (in Aussig) macht darauf aufmerksam, dass aus der erschöpften Laming'schen Reinigungsmasse der freie Schwefel mit Wasserdampf von 130° ausgesaugt und gewonnen werden könne, mithin nach demselben Verfahren, nach welchem Schaffner²⁾ den aus den Sodarückständen regenerirten Rohschwefel reinigt.

Fr. Ilgen³⁾ (in Grünstadt) sucht die Laming'sche Masse zu regeneriren, indem er den Schwefel daraus durch eine Lösung von schwefligsaurem Natron extrahirt, wodurch sich unterschwefligsaures Natron bildet, welches auf diese Weise gewonnen werden könne⁴⁾.

H. Schilling, L. Elster und Alf. Mohr⁵⁾ erstatteten ein Gutachten über die verschiedenen Arten von Gasuhren in dem zunächst als wesentlichste Eigenschaften eines in jeder Beziehung möglichst vollkommenen Gasmessers aufgestellt wurden:

1. Unabhängigkeit vom Einfluss der Lufttemperatur;
2. geringer Reibungswiderstand bei der Bewegung;
3. Constanthaltung des Druckes im Ausgangsrohr;
4. Unzugänglichkeit für Gasdefraudationen;
5. richtiges Messen des durchgegangenen Gasquantum;
6. möglichst geringe Schwierigkeit bei Beschaffung des zur Herstellung der Zähler geeigneten Materials.

Die sämmtlichen Gaszähler verschiedener Konstruktion zerfallen

Journ. CLXXXVIII p. 76; Polyt. Centralbl. 1868 p. 839; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 168; Chem. Centralbl. 1869 p. 73.

1) Briefliche Mittheilung unterm 23. Januar 1869.

2) Jahresbericht 1868 p. 189.

3) Fr. Ilgen, Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 446.

4) Bemerkungen hierzu von A. Wagner siehe Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 523.

5) Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 212.

in 2 Systeme: die trocknen und nassen Zähler, die wieder in der Einrichtung der einzelnen Theile Eigenthümlichkeiten besitzen, von denen jedoch nur eine geringe Zahl von erheblicher Bedeutung ist. Es wurde daher die Untersuchung nicht auf solche Constructionen ausgedehnt, die einen mehr historischen Werth haben, sondern hauptsächlich nur auf diejenigen, welche entweder schon längere Zeit in der Gastechnik eingeführt oder in neuerer Zeit in allgemeinere Aufnahme gekommen sind. Es wurden deshalb Gasuhren aus verschiedenen englischen und deutschen Fabriken bezogen und dieselben in Bezug auf ihre grösstentheils schon bekannte Construction einer genauen Prüfung unterworfen. Die Resultate, welche diese Untersuchungen im Zusammenhang mit den sonstigen Erfahrungen der Commissionsmitglieder geliefert haben, sind nachstehend zusammengestellt.

a) *Verhalten der Gaszähler bei grossen Temperaturdifferenzen.* Die bekannten Mängel der nassen Gaszähler, deren Einfrieren bei Kälte und das rasche Verdunsten der Wasserfüllung bei warmer Witterung sind Uebelstände, die man auf mehrfache Weise zu beseitigen suchte. Die Wahl eines passenden Platzes zum Aufstellen des Zählers an einem kühlen, den Temperaturschwankungen möglichst wenig ausgesetzten Ort und häufige Untersuchung desselben sind jedenfalls die geeignetsten Mittel, diese Uebelstände zu vermindern, obgleich sie sich hierdurch nicht ganz beseitigen lassen. Füllung der Zähler mit Spiritus oder Glycerin gegen das Einfrieren derselben ist vielfach, jedoch mit nicht gleich günstigem Erfolg in Anwendung gebracht worden. Die Vorrichtungen, welche zu dem Zwecke angewendet werden, um den Wasserstand constant zu halten oder dessen Variationen unschädlich zu machen, sind sehr verschiedener Art, lassen sich aber unter folgende 4 Klassen bringen:

1. mechanische Schöpfwerke, als: Löffelschöpfer, Pumpwerk, Paternosterwerk, archimedische Schraube etc.;
2. hydrostatische Vorrichtungen, welche sämmtlich auf dem Princip der Sturzfflasche beruhen;
3. der Sander'sche Schwimmer;
4. die schwimmende Trommel von Clegg.

Die mechanischen Schöpfwerke verhindern das Verdunsten des Wassers nicht, wenn der Zähler still steht, erfüllen also ihren Zweck nicht zu jeder Zeit; dann sind sie dem Verbiegen beim Transport, sowie bei Eisbildungen leicht ausgesetzt und ferner vermehren sie durch die unvermeidlichen Rostbildungen den Reibungswiderstand und erzeugen dadurch Druckschwankungen. — Die meisten Sturzfflaschenconstructionen wirken nur stossweise, bewirken hierdurch ein Zucken der Flammen und lassen zu grosse Maassdifferenzen zu. Jedoch erfüllte eine sehr gut construirte Vorrichtung dieser Art ihren Zweck ziemlich

vollkommen, indem sie vom höchsten bis zum niedrigsten Wasserstand nur 3 Proc. Maassdifferenzen zuliess, auch ein erhebliches Zucken der Flammen nicht zu bemerken war. Da die Empfindlichkeit solcher Vorrichtungen aber lediglich von der ganz genauen Höhenlage der Sturzflaschenmündung abhängig ist, so dürfte in der grossen Praxis der Erfolg nicht so günstig sein, wie dies bei dem mit Glaswänden versehenen Probestücke der Fall war. — Der Sander'sche Schwimmer wirkt sehr gleichmässig und ist auf den Gang der Uhr ohne jeden directen Einfluss. Die Maassdifferenz, welche ein mehrere Jahre alter Gaszähler mit Sander'schem Schwimmer zuliess, betrug $1\frac{1}{2}$ Proc. — Clegg's schwimmende Trommel ist jedenfalls, theoretisch betrachtet, die vollkommenste Einrichtung, um die Schwankungen des Wasserstandes unschädlich zu machen. Die vielfachen Versuche, dieser Konstruktion eine praktische Anwendung zu geben, sind noch nicht als geschlossen zu betrachten, obgleich die neueren Fabrikate dieser Art einen wesentlichen Fortschritt bekunden. Hiernach dürften nur diejenigen Vorrichtungen zur Unschädlichmachung der Variationen im Wasserstand zu empfehlen sein, deren Functionen unabhängig von der Bewegung der Trommel sind. — Was das Verhalten der trockenen Gaszähler gegen Temperaturwechsel anbelangt, so sind die Urtheile darüber nicht übereinstimmend. In Gegenden, in welchen die Temperatur selten mehr als einige Grad unter den Gefrierpunkt sinkt, kann der Einfluss der Kälte auf die Geschmeidigkeit des Leders nicht so bedeutend sein als in kälteren Ländern, wo dieser Einfluss unter Umständen ein verderblicher werden kann. So soll, glaubwürdigen Nachrichten zufolge, die alte Petersburger Gasgesellschaft im verflossenen Winter die letzten trockenen Gasmesser entfernt und durch nasse Uhren ersetzt haben, weil die Steifigkeit des Leders die Bewegung der Bälge verhindert hatte. Andererseits sind in Cassel trockene Gasuhren seit 18 Jahren im Freien aufgestellt, ohne bisher die geringste Störung verursacht zu haben.

b) Ein *möglichst geringer Reibungswiderstand* bei der Bewegung der Trommel ist ein Haupterforderniss einer guten Gasuhr, weil sowol die Leistungsfähigkeit derselben hiermit im engsten Zusammenhang steht, als auch das gleichmässige Brennen der Flammen dadurch bedingt wird. Die geprüften neuen dreiflammigen nassen und trockenen Gaszähler ergaben bei einem Durchgang von 25 Kubikfuss per Stunde einen Druckverlust von 0,5 bis 2,0 Linien. Den geringsten Druckverlust zeigte bei diesen Versuchen ein trockener Zähler Croll'scher Konstruktion mit 4 Kammern, resp. 2 Messräumen mit kreisförmigen Blechböden, die durch wulstförmige Lederbälge mit den Böden der Kammern verbunden waren, und Schieberventilen. Dieser Zähler liess bei 2 Linien Druck im Eingangsrohr und freier Ausströmeöffnung

50,7 engl. Kubikfuss Gas pro Stunde passiren, während dieses Quantum bei den nassen Zählern höchstens 85 Kubikfuss betrug. Bei letzterm ergab sich als Minimaldruckverlust bei 15 Kubikfuss stündl. Consum 1 Linie und als Maximalverlust 2 Linien. Den stärksten Druck verlangte der Zähler mit schwimmender Trommel. Der geringe Trommelinhalt dieser Zähler bedingt eine raschere Bewegung der Trommel und daher einen grössern Reibungswiderstand, überhaupt war die Leistungsfähigkeit dieses Zählers geringer als der der übrigen nassen Zähler. — Bei letzteren sind die grössern oder geringern Druckdifferenzen grösstentheils in Zufälligkeiten, mehr oder minder sorgfältiger Arbeit etc. zu suchen. Eine zweite Reihe von Versuchen mit 6 trockenen 5 Lt. Gasuhren nach Defries'scher und Croll'scher Konstruktion, sowie mit Kromschöder's Patenteinrichtung, ergab bei dem einfachen Consum, für den die Zähler geacht waren, eine Druckdifferenz von 1 bis $\frac{1}{2}$ Linie, wurde der Consum aber aufs Doppelte gesteigert, so betrug dieselbe $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Linien. Ein fernerer Versuch mit zwei älteren dreiflammigen trockenen Gasmessern, von denen Nr. 1 8 Jahre lang, Nr. 2 17 Jahre lang im Betrieb waren, ergaben bei 2 Linien Druck am Eingangsrohr und bei freier Ausströmöffnung für den erstern 11,4 engl. Kubikfuss, für den letztern 11,0 engl. Kubikfuss Gasdurchgang pro Stunde. Die grosse Differenz im Druckverlust von 0,5 bis 2 Linien bei den trocknen Zählern konnte nur in der grössern oder geringern Geschmeidigkeit des Leders, sowie besonders in der verschiedenen Reibung in den Stopfbüchsen gefunden werden, da die beiden Zähler, welche die äussersten Grenzen ergaben, sonst genau derselben Konstruktion waren. Bei einem spätern Versuch erwiesen sich auch die Stopfbüchsendichtungen des Zählers, welcher den geringsten Druck in Anspruch nahm, als undicht.

c) Die *Constanzhaltung des Druckes im Ausgangsrohr*. Den so eben mitgetheilten Resultaten entsprechend, zeigten sich die Druckschwankungen in den Ausgangsröhren der Gasmesser sehr gering, wenn der Gasconsum das vorgeschriebene Quantum nicht übertraf. Wurde aber dieses Quantum gesteigert, dann begannen die Flammen unruhig zu brennen und bei verdoppeltem Consum war das Zucken derselben bei den trockenen Gasmessern unerträglich stark, während die nassen Gasuhren einen weit grössern Spielraum gestatten, ohne dass diese störenden Erscheinungen in erheblichem Maass eintreten. Diese Druckschwankungen würden übrigens bei grösseren Leitungen, bei welchen der Inhalt der Röhren als Reservoir zur Ausgleichung dieser Schwankungen dient, weit weniger fühlbar gewesen sein, als bei den Versuchen, wo die Flammen direct auf dem Ausgangsrohr der Gasuhr angebracht waren.

d) *Unzugänglichkeit für Gasdefraudationen*. Gasdefraudationen

können bei nassen Gasmessern eintreten, wenn es möglich ist, durch Absaugen und ohne Verletzung der äussern Umhüllung den Wasserstand unter die normale Höhe zu bringen. Es ist deshalb nothwendig, der Füllvorrichtung eine solche Einrichtung zu geben, dass dieser Uebelstand nicht eintreten kann. Bei den Gaszählern, welche durch eine Scheidewand in zwei Theile getrennt sind, von denen der hintere das gemessene, der vordere das ungemessene Gas enthält, ist die Einrichtung so zu treffen, dass unterhalb der Füllöffnung ein Schutzblech angebracht wird, um das Einbringen eines Saugerohrs zu verhindern und dass der nach dem Innern des Gaszählers zu offene Theil, durch den das Füllwasser in den Zähler läuft, nicht mit dem vordern, sondern nur mit dem hintern Theil des Zählers, in welchem sich nur bereits gemessenes Gas befindet, in der Höhe des Normalwasserstandes in Verbindung steht. Bei Zählern, in welchen das ungemessene Gas durch eine besondere Röhre vom Eingangsventil nach dem Innern der Trommel geführt wird, die also nur einen innern Raum haben, der nur mit gemessenem Gas gefüllt ist, kann eine Entnahme ungemessenen Gases aus dem Innern des Zählers also überhaupt nicht stattfinden. Beide Einrichtungen entsprechen ihrem Zweck, ohne dass die Commission der Einen einen Vorzug vor der Andern einräumen könnte. Gasdefraudationen können ferner eintreten durch absichtliche Durchbohrung der Messtrommel, was durch Anbringen eines kräftigen Schutzbleches über der Trommel, resp. unter der Ausgangsöffnung verhindert werden kann. Ein Kippen der Uhren kann besonders leicht stattfinden, wenn die Verbindungen mit Bleirohr hergestellt werden; es ist deshalb vorzuziehen, nur Eisenrohr zu den Verbindungen der Zähler zu verwenden. — Bei trockenen Gaszählern bleibt der Messraum stets constant und kann auch nicht ohne Verletzung der äussern Hülle des Zählers verändert werden; Gasdefraudationen sind bei diesen Zählern nicht leicht möglich.

e) *Richtiges Zählen der Gasmesser.* Das richtige Zählen der nassen Gasmesser ist wesentlich abhängig von der richtigen Höhe des Wasserstandes im Innern der Trommel und von der Unveränderlichkeit desselben. Die Grenzen, in welchen der Wasserstand durch das Wasserstandsrohr einerseits und das Schwimmerventil andererseits erhalten wird, lässt bei den meisten Gaszählern eine Differenz bis zu 10 Proc. zu und da die Vorschriften der Aichungsbehörden beim höchsten Widerstand nur eine geringe Schwankung von ca. 2 Proc. unter das richtige Maass gestatten, so haben die Gasanstalten den bei Weitem grössern Theil des Verlustes zu tragen. In England bestimmt das Gesetz vom J. 1862 die Grenzen, innerhalb welcher ein Gasmesser aichungsfähig ist, auf -2 bis $+3$ Proc. Wollte man die nassen Gasuhren so empfindlich machen, dass sie diesen Be-

dingungen entsprechen, ohne besondere Compensationsvorrichtungen anzubringen, so würden sehr häufige Störungen durch Zuschliessen des Eingangsventils und zwar nicht durch niedrigen Wasserstand, sondern auch durch sonstige Erschütterungen, welche den Schwimmer in Bewegung setzen, vorkommen. — Dieser Umstand hat jedenfalls am meisten dazu beigetragen, den trockenen Gasuhren in England eine so grosse Verbreitung zu verschaffen. Um die Verluste der Gasanstalten nicht über das bestimmte, durch die Praxis festgestellte Maass gehen zu lassen, ist ein richtiger und vollständiger Schluss des Eingangsventils beim niedrigsten Wasserstand eine wesentliche Bedingung. Dies dürfte am besten erreicht werden, wenn dem Schwimmer eine möglichst grosse Tragkraft gegeben wird und das Ventil mit schmaler Sitzfläche sich ohne Hebelführung bewegt. Die Einrichtung, den Schwimmer in einen besondern Wasserkasten zu legen, der mit dem übrigen Raume nur durch kleine Oeffnungen in Verbindung steht, um hierdurch die plötzlichen Schwankungen im Wasserstand nicht direct auch auf den Schwimmer wirken zu lassen, ist an und für sich gut, hat aber den Nachtheil, dass, wenn die kleinen Oeffnungen sich verstopfen, der Schwimmer ganz ausser Thätigkeit kommt. Eine zweite Bedingung für das richtige Zählen der nassen Gasuhren liegt in der richtigen Aufstellung derselben. Vorrichtungen, welche das Kippen der Uhren verhindern, indem sich beim Ueberneigen der Zähler Schwimmerventile oder Ausströmöffnungen schliessen, bestehen in verschiedenen Ausführungen, ohne sich aber grössern Eingang verschafft zu haben. Die Commission ist der Ansicht, dass eine richtige Beaufsichtigung der mit dem Aufstellen der Uhren beauftragten Arbeiter und die Herstellung der Verbindung mit Eisenrohr die besten Mittel seien, die Verluste, welche durch eine unrichtige Aufstellung entstehen können, zu beseitigen und dass, wenn dies geschieht, die grösseren Kosten und die complicirtere Einrichtung der mit Vorrichtungen zum Verhüten des Kippens versehenen Zähler zu den zu erzielenden Vortheilen in keinem Verhältniss stehen. Bei den trockenen Gaszählern können die so eben aufgeführten Uebelstände nicht eintreten, weil der Messraum constant bleibt, auch ein seitliches Neigen der Zähler ohne Einfluss auf das richtige Messen ist. Dagegen bieten die Stopfbüchsen, durch welche die bewegenden Theile nach dem Zählwerke geführt werden, schwache Stellen dar und können, besonders bei starkem Gasdruck, Gasausströmungen hier stattfinden, sowie auch die Undichtigkeit der Ventile und die Durchlässigkeit des zu der Messkammer verwendeten Bodens zu Ungenauigkeiten im Messen Veranlassung geben können. — Was die Construction der Ventile anbelangt, so sind jetzt fast allgemein die Croll'schen Schieberventile und die Edge'schen konischen rotirenden Ventile in Anwendung. Darüber,

welches von diesen Ventilen den Vorzug verdiene, fällt die Commission kein bestimmtes Urtheil, jedoch glaubte ein Mitglied der Commission, das schon seit 18 Jahren trockene Gasuhren anwendet, den Schieber-ventilen den Vorrang zugestehen zu müssen. Ventile, deren reibende Flächen mit Leder oder sonst einem weichen Stoff überzogen sind, glaubt die Commission nicht empfehlen zu dürfen. Um die Undurchlässigkeit des zu den Messkammern verwendeten Bodens zu prüfen, wurden bei mehreren aus den renommirtesten englischen Fabriken bezogenen Uhren Versuche angestellt, wobei das Luftquantum, welches pro Stunde bei 6 Linien Wasserdruck durch die Bälge und die Verbindungsstellen ging, zwischen 0,02 und 0,107 Kubikfuss betrug. Allerdings fand der höhere Verlust nur bei einem der vier probirten Gasmesser statt, während derselbe bei den übrigen drei Stück nur zwischen 0,02 und 0,087 Kubikfuss betrug. Was die Form der Messkammer anbelangt, so glaubt die Commission, den kreisförmigen Wänden mit wulstförmiger Lederfassung den Vorzug geben zu müssen.

f) *Als Material zur Herstellung der nassen Gasmesser* haben sich seit vielen Jahren die allgemein angewendeten Metalle und Legirungen bewährt und werden von allen realen Fabrikanten in Anwendung gebracht, so dass die Möglichkeit der Beschaffung des geeignetsten Materials nicht die geringsten Schwierigkeiten bietet. Bei den trockenen Gaszählern ist es jedoch noch nicht gelungen, ein allen billigen Anforderungen entsprechendes Material zur Herstellung der Messkammern anzufertigen, ein Material, das neben vollständiger Geschmeidigkeit auch eine vollständige Undurchlässigkeit für Gase besitzt und diese Eigenschaften jahrelang bei allen äusseren Temperatureinflüssen bewahrt. Das zu diesem Zwecke benutzte Leder ist an und für sich nicht dicht, seine Dichtigkeit und Geschmeidigkeit beruht vielmehr hauptsächlich auf der Tränkung mit fetten, nicht trocknenden Oelen. Je stärker das Leder und je intensiver die Tränkung ist, desto grösser ist auch die Sicherheit gegen Gasdurchströmungen, wogegen die leichte Beweglichkeit und Geschmeidigkeit des Leders möglichsie Verminderung seiner Stärke bedingt. Diese verschiedenen Eigenschaften, die eine einander theilweise ganz entgegengesetzte Natur des Materials bedingen, erschweren die Wahl eines geeigneten Stoffs und es ist nach Ansicht der Commission, wie bereits oben bemerkt, noch nicht gelungen, einen Stoff herzustellen, der allen Ansprüchen genügt.

Fasst man das vorstehend Gesagte zusammen, so ist es offenbar, dass die trockenen Gasmesser mancherlei Vorzüge vor den nassen besitzen. Sie sind nämlich von der Temperatur unabhängiger und bedürfen einer weit geringern Wartung; das Auffüllen der Zähler, Aufthauen und andere lästige Arbeiten fallen fort; ein Verlöschen der Flammen wegen Wassermangel kann nicht eintreten; eine schiefe

Stellung der Uhr hat keinen Einfluss auf das Messen derselben und — was ein wesentlicher Vorzug ist, — die vielfachen Belästigungen der Gasconsumenten, die bei den nassen Uhren unvermeidlich sind, fallen bei den trockenen Zählern fast gänzlich fort. Alle diese Eigenschaften würden trotz der geringern Leistungsfähigkeit der trockenen Uhren und des etwas grössern Druckes, den sie im Allgemeinen beanspruchen, diesen doch einen entschiedenen Vorzug vor den nassen Uhren sichern, wenn nicht hauptsächlich zwei bereits erwähnte Umstände noch viele Ingenieure von der Verwendung derselben abhielten, nämlich das Misstrauen in die Haltbarkeit und dauernde Geschmeidigkeit des Leders und in die beständige Dichtigkeit der Ventile. Dass dieses Misstrauen nicht ganz unbegründet ist, haben vielfache Berichte in den Versammlungen der Gasfachmänner constatirt, wogegen jedoch auch von anderer Seite ganz entgegengesetzte, den trocknen Gaszählern höchst empfehlende Erfahrungen citirt wurden. Beide Urtheile mögen vollständig begründet sein, aber gerade deshalb glaubt die Mehrzahl der Commissionsmitglieder einer Construction gegenüber, deren Erfolg so wesentlich von der Geschicklichkeit des Fabrikanten in der Auswahl und Zubereitung des Materials abhängt, mit ihrem Urtheil noch zurückhaltend sein zu müssen. Würde es gelingen, ein passendes, allen billigen Anforderungen entsprechendes Material zur Herstellung der Messkammern zu finden, so würden die trockenen Zähler nicht nur den nassen Uhren vollkommen gleichzustellen sein, sondern auch in vielen Fällen den Vorzug verdienen. Es darf hierbei nicht unerwähnt bleiben, dass die trockenen Gaszähler in anderen Ländern, z. B. in Amerika, fast ausschliesslich und in England in sehr bedeutendem Umfang Anwendung finden und wenn auch für diese Thatsache besondere, sowol klimatische, als in den Lebensgewohnheiten der Einwohner begründete Ursachen angeführt werden können, so steht es doch fest, dass die Industrie der trockenen Zähler einen immer grössern Aufschwung nimmt.

Die Ausstellungsberichte der Pariser Ausstellung von 1867 enthalten Notizen über die Gasuhren, namentlich die trocknen¹⁾, so der französische²⁾ und der österreichische Bericht³⁾.

H. Wähler⁴⁾ (in Breslau) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasser-

1) Von der trocknen Gasuhr von Thomas Glover in London sind in England bereits 250,000 in Anwendung.

2) Rapports du Jury international. Paris 1868 VIII p. 394; IX p. 29.

3) Oesterreich. Bericht. Wien 1868 IX p. 85.

4) H. Wähler, Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868 p. 58—67; Journ. f. Gasbeleuchtung 1868 p. 83.

stoffes im Leuchtgas; Valentin¹⁾) giebt einen Weg an zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas, ebenso Ellisen²⁾).

Gunning³⁾) macht auf den Ammoniakgehalt des gereinigten Leuchtgases aufmerksam und hebt hervor, dass das Steinkohlengas eine Quelle der Verunreinigung von Substanzen sei, welche auf einen Ammoniakgehalt geprüft werden sollen. 1000 Kubikfuss gereinigtes Steinkohlengas in Amsterdam enthielten 1 Kubikfuss Ammoniakgas.

Der durch seine Leistungen auf dem Gebiete der Gastechnik bekannte Ingenieur Herm. Liebau⁴⁾) (in Magdeburg) hat neuerdings einen Gasregulator construiert (patentirt in Sachsen), der wegen seiner einfachen und zweckmässigen Einrichtung zu empfehlen ist.

Fig. 56.

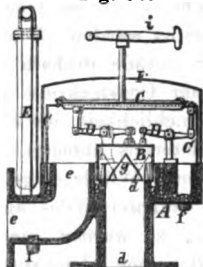


Fig. 57.

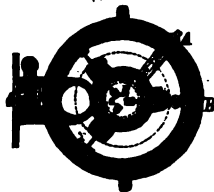


Fig. 56 stellt diesen Apparat im Durchschnitt nach der Linie *AB* der Fig. 57, Fig. 57 im Grundriss dar. *A* ist ein gusseisernes Gehäuse mit den bis oben mit Quecksilber gefüllten Rillen *aa* und *bb* und zugehörigem Verbindungskanal *cc*; *d* ist der Gaseingang und *e* der Gasausgang, *ff* sind Wasser- und Abflussschrauben. In dem Quecksilber der Rille *a* ist ohne Reibung eine kleine eiserne, gasometerartige Glocke *B* auf und nieder beweglich, welche dreieckförmige Schlitzte *gg* besitzt, die eine regulirbare Gaseintrittsöffnung herstellen. *C* ist eine grössere gasometerartige Glocke, welche in die Quecksilberrille *b* eintaucht und im Quecksilber ohne Reibung auf und niedergeht. Um in das Innere der Glocke eindringen zu können, befindet sich auf derselben ein sehr leicht losnehmbarer, mit etwas Kitt gedichteter Deckel *h*. *D* sind die

1) Valentin, Chemic. News 1868 No. 429 p. 89; No. 446 p. 292; Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868 p. 371.

2) Ellisen, Chemic. News 1868 No. 443 p. 259.

3) Gunning, Chemic. News 1868 No. 442 p. 161; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 323; Journ. f. prakt. Chemie CV p. 383; Polyt. Centralbl. 1868 p. 917.

4) Herm. Liebau, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 133.

drei Uebergangshebel der innern Glocke *B* zur äussern Glocke *C*. *E* ist der Manometer, welcher nach Wasser den regulirten Gasdruck anzeigt. *F* ist eine äussere Schutzglocke für den ganzen beweglichen Theil des Apparats. Sobald das Gas in *d* einströmt, tritt es durch die Dreiecksöffnungen der leichten, hochgehobenen Glocke *B* hindurch und drückt mit der ihm eigenen ursprünglichen Spannung unter die grosse Glocke *C*. Diese hebt sich und drückt vermittelst der Hebel *D* die Glocke *B* so lange und so tief herunter, bis die Dreiecksöffnungen sich so weit verkleinert haben, dass der Druck unter der grössern Glocke *C* abnimmt. Der Druck unter der Glocke *C* ist durch das Ausgangsrohr *e* mit der gesammten Gasleitung in Verbindung, mithin bekommt die ganze Leitung bis zu den Flammen denjenigen Gasdruck, welchen die Glocke durch ihr Gewicht bedingt. Wird in der Rohrleitung, welche die Fortsetzung von *e* bildet, durch die Flammen viel Gas verbraucht, so öffnen sich die Dreiecke der innern Glocke *B* viel, wird wenig gebraucht, so öffnen sich diese auch nur wenig. Das zu den Flammen abströmende Gas hat aber stets eine und dieselbe Spannung. Will man die Spannung des Gases erhöhen, so legt man auf die Glocke *C* kleine Gewichtsstücke auf und beobachtet den Manometer. Die unbelastete Glocke ist so schwer, dass sie den niedrigsten Gasdruck, mit dem man überhaupt brennen kann, allein giebt. Erhöhen lässt sich dieser Druck so weit, als überhaupt Gasdruck im Einströmungsrohr *d* vorhanden ist. Zieht man die Glocke *C* so weit in die Höhe durch *i*, dass sie die innere Glocke *B* ganz niederdrückt, so ist vollständiger Gasabschluss hergestellt; drückt man sie soweit nieder, dass sie aufstösst und die innere Glocke ganz heraushebt, so tritt der gesammte Gasdruck durch den Apparat hindurch, und ist dann der Regulator ausser Thätigkeit. — Der Manometer auf dem Apparate muss stets in Ordnung gehalten werden und ist deshalb so einfach und zugänglich wie möglich construirt, auch ist absichtlich kein Absperrhahn angebracht, damit man stets genöthigt ist, den Manometer in Ordnung zu haben. Die Druckregulatoren haben die Aufgabe, mit möglichst wenig Druck *jede beliebige Anzahl* Flammen in einer Leitung gleichmässig brennen zu lassen. Der dadurch erreichte Vortheil ist sehr gross, erstens verbrennt alles Gas, welches aus den Brennern unter geringem Druck ausströmt, viel vollkommener und heller, als wenn es unter grossem Druck ausströmt und zweitens wirken alle Undichtigkeiten einer langen Leitung in demselben Maass geringer, als es begreiflich und erwiesen ist, dass aus ein und derselben Oeffnung, bei geringer Spannung wenig, bei höherer Spannung mehr Gas, Dampf, Luft, etc. ausströmt. In den meisten Fällen erreicht man durch Aufstellung eines solchen Apparats eine Gasconsumverringerung von 20 — 30 Proc., während man an Lichteffect nicht nur nichts verliert, sondern denselben

noch erhöht. Es ist noch zu bemerken, dass ein Regulator erstens nur dann mit diesen Vortheilen anzubringen ist, wenn verhältnissmässig grosser Gasdruck vorhanden ist, und wenn die Rohrleitung nicht zu eng gelegt worden ist. Der specielle Vorzug des beschriebenen Patentregulators, im Vergleich zu anderen ähnlichen Apparaten, besteht in ausserordentlich grosser Empfindlichkeit und Genauigkeit des Regulirens, und darin, dass er bei fachmässiger Behandlung, Jahr ein, Jahr aus, ohne Störung selbstthätig die grössten wie die kleinsten Gasquantitäten regulirt, und dass er gleichzeitig als Absperrventil dienen kann. Besonders empfehlenswerth ist dieser Apparat als Regulator für Gasanstalten, welche kleinen Sommerbetrieb haben. Durch die Eintauchung der Dreiecksöffnungen unter Quecksilber ist es möglich, dass die aller kleinste Durchlassöffnung mit allergrösster Sicherheit hergestellt wird; ein Festklemmen oder Aufhängen, wie es in solchen Fällen bei andern Constructionen geschieht, ist hier unmöglich.

Mit dem Gasregulator von Edm. Smith¹⁾, (Grasbrook, Hamburg), hat die Hamburger Gesellschaft zur Beförderung der Künste etc. Versuche durch Vergleich von 2 Manometern angestellt, welche vor und hinter dem Regulator angebracht waren. Die Smith'schen Regulatoren bestehen aus einem Körper in Form einer abgeplatteten Kugel, welche durch ein Diaphragma aus fettgetränktem Leder getheilt wird; dieses trägt in der Mitte eine Stange mit einem kleinen Ventil, welches, je nachdem der Gasdruck das Diaphragma hebt, den Zufluss des Gases verringert und so ausgleichend wirkt. Smith wendet die gleiche Construction auch für grössere Regulatoren an, die den Druck in Gasleitungen für mehrere Flammen zu regeln bestimmt sind. Der Versuch mit einem Instrument der grössern Sorte, für Strassenlaternen bestimmt, ergab bei einem zwischen 5 und $29\frac{1}{2}$ Linien schwankenden Gasdruck vor dem Regulator, hinter demselben einen Druck von $4\frac{1}{2}$ bis 5 Linien; der Versuch mit einem kleinern Regulator ergab bei einem Druck von 4 — 29 Linien vor dem Regulator, hinter demselben einen Druck von 3 — $4\frac{3}{4}$ Linien. Hiernach wurde ein Regulator mit Glashülse aufgeschraubt, bei dem man genau das Spiel der ledernen Scheidewand beobachten konnte. Bei plötzlicher Vermehrung und Verminderung des Druckes durch ruckweises Bewegen des Gasbehälters blieb der Druck am Brenner fast gänzlich unverändert, die Form der Flamme nahezu dieselbe. Endlich untersuchte man den Consum des letztern Brenners mit und ohne Regulator; es verbrannte $\frac{1}{2}$ Kubikfuss bei 27 Lin. Druck ohne Reg. in 2 Min. 38 Sec., mit Reg. in 6 Min. 50 Sec.

"	9	"	"	"	"	"	4	"	55	"	"	"	6	"	28	"
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	---	---	---	---	---	----	---

1) Edm. Smith, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 155; Polyt. Centralbl. 1868 p. 772.

Diese Resultate waren so überaus befriedigend, dass die Commission vorläufig von weiteren Proben ab sah.

Oscar Siebert¹⁾, (Mechaniker aus New-York, jetzt in Dresden), hat einen sogenannten amerikanischen Gasregulator construiert, dessen Eigenthümlichkeit im Wesentlichen darin besteht, dass vor dem Brenner in die Gasleitung eine Messinghülse eingeschaltet ist, in welcher sich ein Specksteinkegel befindet. Dieser Specksteinkegel hat 4 Oeffnungen, die mit Bleiweiss verkittet sind. Es wird nun nach Bedürfniss der Grösse einer Flamme, eine oder mehrere von diesen verkitteten Oeffnungen mehr oder weniger wieder geöffnet, bis die Flamme bei voller Hahnöffnung nach Wunsch ausfällt, wodurch der Brenner nicht mehr Gas zugeführt erhält, als zu einer schönen, hellen, ruhig und ohne Sausen brennenden Flamme unbedingt erforderlich ist. Demzufolge soll sich nach Angabe des Erfinders bei einigermaassen genügendem Druck und guter Qualität des Gases, eine Gasersparniss von 20 bis 30 Proc. gegen andere Brenner-Apparate, und zwar bei ungleich besserer Flamme, als bei diesen ergeben. Der Preis dieser Regulatoren beträgt incl. Brenner pro Dutzend 10 Thlr. Man hat hier also gewissermaassen einen sogen. Gasbrenner mit zwei über einander befindlichen Brennern, bei dem die Oeffnung des untern vergrössert oder verkleinert werden kann, eine Einrichtung, deren Zweck sich durch den Gashahn wohl wenigstens ebenso bequem erreichen lässt.

Mit den Gassparbrennern wird bekanntlich von Speculanten viel Charlatanerie getrieben, es wird denselben eine fabelhafte Gasersparniss und Leuchtkraft angedichtet, während sie von anderer Seite vollständig verworfen, als Schwindel bezeichnet werden. Neuerdings sucht nun R. Hess²⁾, (Gastechner in Berlin), einen Mittelweg einzuschlagen und die Bedingungen darzulegen, unter welchen diese Brenner am Platz sind und unter welchen nicht. Die Sparbrenner haben bekanntlich in ihrer Construction den einzigen Zweck, den Gasdruck zu vermindern und das Gas mit verminderter Schnelligkeit an der Ausströmungsöffnung zur Verbrennung zu bringen. Zu diesem Zwecke wird bei der einen Construction ein Sieb unter dem Brenner angebracht, durch welches das Gas strömen muss, ehe es zum Brenner gelangt, bei einer andern wird in die Kapsel, in welche der Brenner eingeschraubt wird, Baumwolle, Schrot oder zusammengeballter feiner Eisendraht etc. eingefüllt oder es wird unterhalb des grossen Brenners ein kleiner angebracht, durch den das Gas zuerst strömen

1) O. Siebert, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 468.

2) R. Hess, Industrieblätter 1868 p. 187; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 476.

muss u. s. w. Alle diese Sparbrenner sind nun nach Hess' Ansicht vollkommen zweckentsprechend da, wo der Druck in den Röhren höher als 8 — 9 Linien ist, d. h. da, wo die gewöhnlichen Gasbrenner nicht voll aufgedreht werden dürfen, wo dieselben bei voller Hahnöffnung brausen und zischen und in Folge dessen unnötig Gas verbrennen und schlechtes Licht geben. Wollte man auch gewöhnliche Brenner eigens für die verschiedenen Druckhöhen fabriciren, so würde deren Werth doch nur ein sehr geringer sein, da sich der Druck, namentlich bei kleinen Gasanstalten, beständig ändert, je nachdem eine grosse Anzahl Flammen zugleich entzündet oder ausgelöscht wird. Es lässt sich zwar mit Anwendung von Brennern von grosser Schnitt- oder Bohrweite durch Regulirung mittelst der Hähne das gleiche Resultat wie durch Sparbrenner erzielen, doch sind nach Hess' Ansicht bei hohem Druck die letzteren vorzuziehen, namentlich wenn es, wie z. B. in Fabriken, nicht statthaft ist, jeder einzelnen Person die Regelung ihrer betr. Flamme zu überlassen. Dass die Leuchtkraft einer Flamme bei langamerer Ausströmung bei gleichem Gasconsum eine stärkere ist als bei zu schneller Ausströmung, davon kann sich Jedermann auf sehr einfache Weise überzeugen. Man nehme ein Stückchen feines Messing- oder Eisendrahtgewebe, etwa 1 Quadratzoll gross, forme dasselbe in der Gestalt eines Fingerhutes und stecke es über die Brenner (Loch- oder Schnittbrenner). Der Lichteffect bei Anwendung des Hütchens ist ein viel stärkerer als der ohne dasselbe und die Lichtdifferenz macht sich auffallend geltend bei Abnahme und Aufstecken des Hütchens. Das Princip ist dasselbe wie bei allen anderen Sparbrennern. Da bekanntlich die Flamme nicht durch das Sieb durchbrennt, sondern das Gas sich erst über dem Siebe entzündet, so wird der Druck des Gases bei dem Durchgange durch die Maschen des Siebes vermindert und die Ausströmungsgeschwindigkeit eine geringere. Der allgemeinen Anwendung dieser Drahthütchen steht entgegen, dass die Flamme eine unregelmässige und unruhige wird und deshalb die Wirkung auf das Auge, trotz des grössern Lichtes, keine angenehme ist. Dies ist auch bei allen Sparbrennern mehr oder weniger der Fall, wenn sie da angewendet werden, wo der Gasdruck ohnedies ein geringer ist, in welchem Fall sie nicht allein nichts nützen, sondern geradezu störend und schädlich wirken, und da es im Interesse der Gasfabriken liegt (wegen des Verlustes im Röhrensystem), einen möglichst geringen Druck zu geben, so wird die erfolgreiche Anwendung der Sparbrenner immer nur ein verhältnissmässig kleines Feld haben und jeder Gasconsument sollte sich erst über die Druckverhältnisse in seinem Röhrensystem orientiren, ehe er zur Anwendung derselben schreitet. Ist der Druck ein hoher und ungleicher, so rentiren sich Sparbrenner sehr gut durch theilweise Verhinderung unnötigen

Gasconsums; der Gasconsument darf aber in diesem Falle die Mühe nicht scheuen, die Brenner von Zeit zu Zeit auseinanderzuschrauben, um die kleinen Ausströmungsöffnungen zu reinigen, da sich dieselben durch die in jedem Gas befindlichen Unreinigkeiten möglicherweise verstopfen und dadurch die Ausströmung des Gases verhindert wird.

Der Gassparbrenner von Smith Brothers¹⁾ (in Norwich) besteht aus einem etwas längern Messingröhrchen, in welchem vier kleinere und eine weitere Drahtspirale dem Durchgange des Gases einen Widerstand darbieten, und einem Kopf mit zwei neben einander befindlichen Schnitten. Der Brenner enthält also im Princip nichts Neues, sondern beruht, wie alle sogenannten Sparbrenner, lediglich wieder darauf, durch Verminderung der Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases eine Gasersparniss oder ohne Gasersparniss grössere Lichtstärke hervorzubringen. Der gleiche Effekt lässt sich indess in viel einfacherer Weise bekanntlich dadurch erzielen, dass man für einen grössern, als den beabsichtigten Consum angefertigte Brenner benutzt und durch theilweises Schliessen des Compteurhahnes oder auch durch Einstecken eines kleinen losen Baumwollenpfropfens in den Brenner selbst u. s. w. Menge und Geschwindigkeit des ausströmenden Gases beschränkt. Es erscheint hiernach der Preis von 50 Thlrn. für das Gros der Smith'schen Brenner ganz ungerechtfertigt und zwar um so mehr, als dieselben mit wenig exact ausgeführten Schnitten versehen sind, eine schlecht geformte Flamme liefern und z. B. ein beliebig ausgewähltes Stück derselben unter einem Gasdruck von $1\frac{1}{2}$ Zoll nicht weniger als 9 Kubikfuss Gas verbrauchte, also viel mehr, wie für die gewöhnlichen häuslichen Zwecke wünschenswerth ist.

Zum selbstthätigen Anzünden und Auslöschen der Gasflammen für Strassenbeleuchtung sind in England neuerdings zwei Vorrichtungen²⁾ erfunden worden. Die eine, von Thurgar in Norwich, besteht aus einem Uhrwerk, welches durch einen Hebel den Gasbahn zu der auf dem Zifferblatt angegebenen Zeit öffnet oder schliesst; während des Tages wird eine schwache Flamme in einer den Brenner umgebenden Kupferhülse brennend erhalten, die zum Entzünden des Gases beim Oeffnen des Hahnes dient. Th. G. Parlow, Präsident des Vereins engl. Gastechner, bezeichnete den Apparat als, nicht eben praktisch; es sei ein rasches Verstopfen des Röhrchens zu befürchten, welche das Gas für die den Tag über brennende Flamme zuführt, das Flämmchen, wenn es nur $\frac{1}{4}$ Kubikfuss Gas pro Stunde verbrauchen

1) Smith Brothers, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 308.

2) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 318.

sollte, würde doch jährlich ca. $2\frac{1}{2}$ Thlr. kosten und wegen der nöthigen Ueberwachung und des Aufziehen des Uhrwerkes würde der Apparat wenigstens ebenso theuer zu stehen kommen, als das gewöhnliche Verfahren. — Bei der Construction von Price wird die Flamme durch Benutzung der Differenz zwischen Tag- und Nachtdruck entzündet und ausgelöscht. Auch hierbei ist nothwendig, dass den ganzen Tag über eine kleine Flamme brennt.

b) *Brennmaterialien und Heizung.*

Holz und Torf.

Fl. Hailer¹⁾ bespricht Dromart's Verfahren der Holzverkohlung im Walde²⁾ und sucht den Beweis zu liefern, dass genanntes Verfahren für die südbayerische Holzverkohlung sich nicht eigne. Gillot³⁾ beschreibt ein neues Verfahren der Darstellung der Kohle, die auf eine Verlangsamung und Regulirung des Processes durch allmälige Zunahme der inneren Temperatur der Retorte zurückzuführen ist. (Die bei einer gut geleiteten Verkohlung gewinnbare Menge von Essigsäure — $C_4H_4O_4$ — betrage zwischen 7 und 8 Proc. vom Gewichte des Holzes.)

Die Darstellung einer gleichmässig zusammengesetzten Roth- oder Röstkohle (*charbon roux*) ist ungeachtet der Vorschläge von Sauvage⁴⁾ und Violette⁵⁾ mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Diese Schwierigkeiten sind aber als gehoben zu betrachten, seitdem der Verein für chemische Industrie in Mainz ein Zwischenprodukt zwischen Schwarz- und Rothkohle producirt, welchem der Name Rothholz (*bois roux*) gegeben wurde. Ueber dieses höchst beachtenswerthe neue Produkt macht R. Fresenius⁶⁾ folgende Mittheilungen:

1) *Eigenschaften des Rothholzes.* Das Rothholz aus der genannten Bezugsquelle ist aus Buchenholz dargestellt; es hat, wenn man von der Farbe absieht, noch ganz das Ansehen des Holzes. Es lässt sich wie dieses spalten, schneiden, sägen, raspeln etc. Der Widerstand,

1) Fl. Hailer, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 680.

2) Jahresbericht 1867 p. 778.

3) Gillot, Compt. rend. LXVI p. 231; Monit. scientif. 1868 p. 179; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 188.

4) Annal. des mines (3) XVI p. 657.

5) R. Wagner, Handb. der Technologie, 1866 2. Aufl. Bd. I p. 702.

6) R. Fresenius, Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 86; Polyt. Centr. 1868 p. 611; Zeitschrift für Chemie 1868 p. 426; Monit. scientif. 1869 p. 55.

den es beim Zerbrechen leistet, ist jedoch geringer als der des unverkohnten Holzes. Die Farbe ist auf der frischen Spaltfläche vollkommen gleichmässig und zwar glänzend braun, zum Rothbraun neigend; auf der Aussenseite sind die Scheite etwas dunkler, auch färben diese Aussenseiten etwas ab, während dies bei den Spaltflächen durchaus nicht der Fall ist. Auf Papier macht ein Stift von Rothholz nur bei starkem Aufdrücken einen schwachen braunen Strich, auf mattem Porcellan einen etwas stärkeren. Von Wasser wird das Rothholz nur schwer benetzt, so dass auf eine horizontale Rothholzspaltfläche gebrachte Wassertropfen darauf stehen bleiben und nicht, wie auf einer Buchenholzspaltfläche, bald zerfliessen. Das specifische Gewicht des Rothholzes beträgt im mittleren Durchschnitt 0,54, während der Verf. das specifische Gewicht vollkommen lufttrockenen Buchenscheitholzes zu 0,654 fand. Die Bestimmungen wurden mit gewogenen Stücken von etwa 20 Grm. ausgeführt, welche einen dünnen Ueberzug von Paraffin erhielten, dessen Gewicht bestimmt wurde. Man ermittelte, wie viel Wasser durch die Stücke verdrängt wurde, und nahm natürlich bei der Berechnung auf das durch die geringe Paraffinmenge verdrängte Wasser Rücksicht. Das Rothholz ist sehr wenig hygroskopisch. Ein Stück Rothholz im Gewichte von 34,219 Grm. 48 Stunden lang bei 17° C. in einem zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser gefüllten Kolben so aufgehängt, dass es nicht in das Wasser tauchte, nahm nur um 0,559 Grm. zu, somit um 1,60 Proc. Beim Liegen an der Luft gab das Rothholz das aufgenommene Wasser wieder vollständig ab und schon nach wenigen Tagen hatte es sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen. Legt man Rothholz andauernd in Wasser, so nimmt es allmählig eine etwas grössere Menge desselben auf, aber auch das so aufgesaugte Wasser wird beim Liegen an der Luft ziemlich rasch wieder abgegeben. Das Rothholz ist weit entzündlicher als das trockenste Buchenholz. Ein nicht allzu dicker Rothholzspan lässt sich mit Hülfe eines Zündhölzchens entzünden und brennt mit Leichtigkeit weiter. Beim Verbrennungsakte entwickelt das Rothholz zunächst und relativ rasch eine grosse Masse brennbarer Gase, welche mit leuchtender Flamme verbrennen, und verwandelt sich in glühende Holzkohlen, welche dann weiter verbrennen.

2) *Chemische Zusammensetzung des Rothholzes.* Das frisch dargestellte Rothholz ist wasserfrei; solches aber, welches längere Zeit hindurch an der Luft gelegen hat, also lufttrockenes Rothholz, enthält eine geringe Menge Wasser. 1,3194 Grm. Rothholz in kleinen Splittern verloren, 10 Stunden hindurch bei 110° C. getrocknet, 0,0592 Grm., entsprechend 4,487 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit (worin 0,4986 Proc. Wasserstoff). Zum Behufe der Elementaranalyse wurde das lufttrockene Rothholz in reinem Sauerstoffgas verbrannt.

Die Verbrennungsprodukte strichen über eine lange Schicht gekörnten glühenden Kupferoxyds, bevor sie in die Absorptionsapparate gelangten.

Bei drei Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

angewendetes Rothholz erhaltene Kohlensäure erhaltenes Wasser

1)	0,1940	0,3746	0,1070
2)	0,2037	0,3940	0,1140
3)	0,3155	0,6074	0,1839

Daraus berechnen sich folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	52,66	52,75	52,51
Wasserstoff	6,13	6,22	6,48

oder im Mittel:

Kohlenstoff . .	52,64
Wasserstoff . .	6,28

Beim Verbrennen im Platintiegel lieferten 25 Grm. Rothholz 0,1225 Grm. Asche oder 0,490 Proc.

Diese 0,1225 Grm. Asche enthielten 0,0158 Grm. Kohlensäure; somit beträgt die Kohlensäure in der Asche, bezogen auf 100 Theile Rothholz, 0,06321 Th., entsprechend Kohlenstoff 0,0172 Th. Dieser in der Asche in Gestalt von Kohlensäure zurückgehaltene Kohlenstoff ist somit dem gefundenen mittleren Kohlenstoffgehalt noch zuzurechnen, während von dem gefundenen Wasserstoff der abzuziehen ist, welcher dem hygroskopischen Wasser angehört, nämlich 0,4986, wenn der in organischer Substanz vorhandene Wasserstoff resultiren soll.

Mit Berücksichtigung dieser Correcturen ergibt sich alsdann für das lufttrockene Rothholz folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,66
Wasserstoff	5,78
Sauerstoff nebst Spuren von Stickstoff .	36,64
Kohlensäurefreie Asche	0,43
Wasser	4,49
	<hr/>
	100,00

3) *Wärmeeffekt des Rothholzes.* Wenn schon es bekannt ist, dass die Berechnung des Wärmeeffekts aus der Elementaranalyse der Brennstoffe die Sicherheit nicht bietet, welche man ihr früher beilegte, so giebt sie doch Annäherungswerthe und vergleichbare Zahlen, wenn die Effekte chemisch ähnlicher Brennstoffe nach denselben Principien berechnet werden. Aus diesem Grunde sollen die so sich ergebenden Wärmeeffekte des Rothholzes mit denen des lufttrockenen Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) verglichen werden. Das letztere enthält aschen- und wasserfrei im Mittel der Analysen von Schödler und Peterson, von Chevandier und von Baer:

Kohlenstoff	48,88
Wasserstoff	6,12
Sauerstoff	45,00
	<hr/>
	100,00

Lufttrockenes Buchenholz, wie es gewöhnlich als Brennmaterial benutzt wird, mit 20 Proc. Wasser und Asche, enthält somit in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	4,90
Sauerstoff	36,00
Wasser und Asche . .	20,00
	<hr/>
	100,00

a) *Absoluter Wärmeeffekt.* Da die 36,00 Proc. Sauerstoff, welche das lufttrockene Buchenholz enthält, 4,50 Wasserstoff zur Wasserbildung verlangen, so bleiben für den Heizeffekt nur übrig die 39,10 Proc. Kohlenstoff und 0,40 Proc. Wasserstoff, welche, wenn man den absoluten Wärmeeffekt des Kohlenstoffs zu 8080 und den des Wasserstoffs zu 84,462 annimmt, 3297 Wärmeeinheiten liefern, von denen die abzuziehen sind, welche durch Ueberführung des vorhandenen und erzeugten Wassers in Wasserdampf verloren gehen, nämlich 6,52 ($\text{Wasser} + \frac{9}{8} \text{O}$) = 394 Wärmeeinheiten. Ein Gewichtstheil lufttrockenes Buchenholz übt somit einen Heizeffekt von 2905 ($C = 8080$) oder von 0,36 ($C = 1$) aus. Berechnen wir nun den absoluten Wärmeeffekt des lufttrockenen Rothholzes nach denselben Principien, so erhalten wir 4371 Wärmeeinheiten ($C = 8080$) oder 0,541 ($C = 1$). Der Wärmeeffekt, den man mit gleichen Gewichtstheilen lufttrockenen Buchenholzes und lufttrockenen Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz) : 1,5 (Rothholz); man muss also der Theorie nach 150 Pfd. lufttrockenes Buchenholz aufwenden, um den Effekt von 100 Pfd. lufttrockenem Rothholz zu erreichen.

b) *Specifischer Wärmeeffekt.* Derselbe repräsentirt bekanntlich die Wärmemenge, welche ein bestimmtes Volumen eines Brennmaterials bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt, und wird durch das Produkt ausgedrückt, welches man erhält, wenn man das specifische Gewicht des Brennmaterials mit dem absoluten Wärmeeffekt multiplicirt. Derselbe ist somit für Rothholz: $0,54 \times 4371 = 2360$, für lufttrockenes Buchenholz: $0,654 \times 2903 = 1898$. Der Wärmeeffekt, den man mit gleichen Raumtheilen lufttrockenen Buchenholzes und Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz) : 1,243 (Rothholz); man muss also der Theorie nach in runden Zahlen $1\frac{1}{4}$ Stecken oder lufttrockenes Buchenholz aufwenden, um den Effekt von 1 Stecken oder Klafter Rothholz zu erreichen.

c) *Pyrometrischer Wärmeeffekt.* Denkt man sich, dass 1 Kilogr.

lufttrockenes Buchenholz von der zuvor angenommenen Zusammensetzung auf Kosten der gerade nöthigen Menge atmosphärischer Luft verbrannt wird, so werden als zu erhaltende Gase erhalten:

1,43 Kilogr.	Kohlensäure,
0,64 "	Wasserdampf,
3,58 "	Stickstoff.

Multipliziert man diese Mengen mit der specifischen Wärme der betreffenden Gase (und zwar hat der Verf. bei den Berechnungen die von de la Roche und Berard ermittelten Werthe zu Grunde gelegt, wonach die specifische Wärme der Kohlensäure 0,221, die des Wasserdampfes 0,847, die des Stickgases 0,275 und die des Sauerstoffs 0,286 ist), so erhält man als Summe 1,842 und dividirt man mit dieser in 2903, den absoluten Wärmeeffekt, so erhält man als pyrometrischen Effekt des lufttrockenen Buchenholzes 1575° C. Geht man dagegen von der Annahme aus, dass noch ein weiteres, dem zum vollständigen Verbrennen theoretisch nothwendigen Volumen gleiches Volumen atmosphärischer Luft aufgewandt werden müsse, um den Zweck der vollständigen Verbrennung wirklich zu erreichen, so sind bei obiger Annahme weiter zu erhitzen 1,07 Kilogr. Sauerstoff und 3,58 Stickstoff. Nach Multiplication mit den betreffenden Zahlen für die specifische Wärme erhält man alsdann 3,079 und durch Division dieser Zahl in 2903 als pyrometrischen Effekt 943° C. Beim Verbrennen von 1 Kilogr. Rothholz von obiger Zusammensetzung mit der theoretisch nöthigen Luftmenge erhält man als zu erhaltende Gase 1,93 Kilogr. Kohlensäure, 0,56 Kilogr. Wasserdampf und 4,99 Kilogr. Stickgas. Durch Multiplication mit den bezüglichen, die specifische Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man 2,272 und durch Division dieser Zahl in 4871 (den absoluten Wärmeeffekt) erhält man als pyrometrischen Wärmeeffekt des Rothholzes 1924° C. Bei Annahme der doppelten Luftmenge sind weiter zu erhitzen 1,5 Kilogr. Sauerstoff und 4,99 Stickstoff. Nach Multiplication mit den die specifische Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man somit 4,001 und durch Division in 4871 als pyrometrischen Wärmeeffekt 1093° C. Bei Annahme der zum Verbrennen der Theorie nach nöthigen Luftmenge übertrifft somit die beim Verbrennen des Rothholzes erzeugte Hitze die beim Verbrennen lufttrockenen Buchenholzes entstehende um 349° C., bei Annahme der doppelten Luftmenge um 150° C. Bei der Unsicherheit darüber, wie viel überschüssige Luft faktisch mit erhitzt werden muss, um die vollständige Verbrennung eines Brennmaterials herbeizuführen, und bei der Verschiedenheit der Angaben über die specifische Wärme des Wasserdampfes (0,847 nach de la Roche und Berard, 0,475 nach Regnault) haben die durch

solche Berechnungen ermittelten Zahlen nur einen relativ geringen Werth; sie genügen aber jedenfalls, um darzuthun, dass die Temperatur, welche durch Verbrennen von Rothholz auftritt, wesentlich höher ist, als die durch Verbrennen lufttrockenen Buchenholzes zu erzielende.

4) *Praktische Versuche, um den Heizwerth des Rothholzes mit dem von lufttrockenem Buchenholz zu vergleichen.* Um den in gewöhnlichen Feuerungen faktisch zu erzielenden Heizeffekt des Rothholzes mit dem lufttrockenen Buchenholzes zu vergleichen, stellte der Verf. zunächst einen Versuch an unter Benutzung eines viereckigen kupfernen Kessels von 120 Centim. Länge, 60 Centim. Breite und 25 Centim. Tiefe, der in seinem Laboratorium zur Darstellung von destillirtem Wasser und zugleich (da er eingesetzte Schränkchen enthält) zum Trocknen bei 100°C . und auf seiner horizontalen Oberfläche zu Digestionen etc. dient. Die Feuerung befindet sich in der Art unter dem Kessel, dass dessen ganze untere Fläche der Länge nach von der Flamme bestrichen wird; die Verbrennungsprodukte streichen alsdann unter einem Sandbade von 120 Centim. Länge, 60 Centim. Breite und 5 Centim. Tiefe hin und gelangen erst dann in den Kamin. Der Kessel wurde zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt und dieses mit Steinkohlen zum Sieden erhitzt, bis die Destillation in gewöhnlichem Gange war. Man entfernte jetzt die Steinkohlen und verbrannte unter dem Kessel nach und nach 30 Pfd. besten lufttrockenen Buchenholzes und zwar so, dass die Destillation des Wassers in möglichst gleichmässigem Gange blieb. Nachdem die 30 Pfd. Holz verbrannt waren, was nach Ablauf von 3 Stunden und 25 Minuten der Fall war, wurde das erhaltene destillirte Wasser gemessen; es betrug 22 Liter. Nebenbei wurde auch die Temperatur des Sandbades bestimmt, welches von den abgehenden Verbrennungsprodukten bestrichen wurde, und zwar mittelst eines Thermometers, welches in den Sand eingesetzt war und während dieses und des folgenden Versuches an derselben Stelle eingesetzt blieb. Nach Ablauf von je 15 Minuten wurde der Thermometerstand notirt und es ergab sich so für die ganze Dauer des Versuches eine mittlere Temperatur des Sandbades von $133,2^{\circ}\text{C}$. Würden die angewendeten 30 Pfd. Holz vollständig verbrannt und alle erzeugte Hitze zur Verdampfung von Wasser verwendet worden sein, so hätte — wenn man den oben ermittelten absoluten Wärmeeffekt für das bei diesem Versuche angewendete Holz gelten lässt — die Menge des erhaltenen destillirten Wassers 79,2 Liter betragen müssen. Es haben also nur 27,8 Proc. der durch Verbrennung des Holzes erzeugten Wärme (vollständige Verbrennung vorausgesetzt) zur Wasserverdampfung gedient; der Rest heizte das Sandbad, den Kamin oder ging durch Ausstrahlung und Ableitung verloren. Der Versuch wurde nun in ganz gleicher

Weise wiederholt, aber anstatt der 80 Pfd. lufttrockenen Buchenholzes 80 Pfd. Rothholz verwendet. Mit dieser Menge liess sich die Destillation $4\frac{3}{4}$ Stunden hindurch in sehr gutem Gange erhalten. Die Menge des destillirten Wassers betrug 40,5 Liter, die mittlere Temperatur des Sandbades $112,1^{\circ}\text{C}$. Der Theorie nach hätten mit 80 Pfd. Rothholz unter den beim Holze angeführten Voraussetzungen 119,25 Liter Wasser verdampft werden können; somit haben von der beim Verbrennen des Rothholzes im Ganzen erzeugten Wärme 34 Proc. zur Wasserverdampfung gedient, der Rest zur Heizung des Sandbades, Kamins etc. Es verhält sich somit die Verdampfungskraft des lufttrockenen Buchenholzes zu der des Rothholzes bei dem benutzten Destillirapparate wie 54,32 : 100.

Ein zweiter analoger Versuch wurde mit einer runden Destillirblase vorgenommen, deren Zinnhelm angenommen war, so dass das Wasser frei verdampfen konnte. Der Kessel, mit Wasser von 100°C . zu $\frac{2}{3}$ gefüllt, wurde bedeckt gewogen und dann 10 Pfd. lufttrockenes Buchenholz darunter verbrannt, so dass das Wasser stets im Sieden blieb. Der Versuch dauerte $1\frac{1}{2}$ Stunde. Der Kessel wurde nunmehr wieder bedeckt und gewogen; es fand sich, dass 13 Pfd. Wasser verdampft waren. Derselbe Versuch mit 10 Pfd. Rothholz dauerte $2\frac{1}{6}$ Stunden und lieferte eine Wasserverdampfung von 24 Pfd. Es verhielt sich somit auch bei diesem Apparate die Verdampfungskraft des lufttrockenen Buchenholzes zu der des Rothholzes fast genau wie bei der vorigen, nämlich wie 54,17 : 100. Man erkennt somit, dass der bei verschiedenen Feuerungen praktisch sich ergebende Heizeffekt, dem des Holzes gegenüber, sich noch weit günstiger stellt, als dies die Vergleichung der absoluten Wärmeeffekte erschliessen lässt und zwar offenbar deshalb, weil in den gewöhnlichen Feuerungen vollständige Verbrennung bei Holz schwerer zu erreichen ist als bei Rothholz, und weil zweitens bei der an Wasserdampf reichen Holzflamme unter sonst gleichen Verhältnissen eine weit grössere Wärmemenge in den Schornstein gelangt, als beim Verbrennen des Rothholzes, wie man dies aus der Vergleichung der Sandbadtemperaturen bei den erstgenannten Versuchen recht deutlich ersieht; denn die Sandbaderhitzung repräsentirt ja gewissermaassen schon verlorene Wärme.

5) *Praktische Verwendung des Rothholzes.* Da der Verein für chemische Industrie in Mainz 1 Volumen Rothholz zu demselben Preise liefert, welchen 1 Volumen lufttrockenes Buchenholz kostet, so ergibt sich zunächst, dass das Rothholz ein billigeres Brennmaterial ist, als das Buchenholz, weil man bei seiner Verwendung mit gleichem Geldaufwande weit grösseren Heizeffekt erzielen kann. Gegenwärtig kostet in Mainz, frei ins Haus geliefert, 1 Volumen geschnittenes Buchenholz

gleich 1200 Pfd. 11 fl., und eben so viel, frei ins Haus geliefert, ein gleiches Volumen Rothholz gleich 920 Pfd. Nach diesen Preisen hätten die bei dem ersten der vier genannten Versuche aufgewendeten 30 Pfd. Holz, womit 22 Liter destillirtes Wasser erhalten wurden, 16,5 Kreuzer, und die 30 Pfd. Rothholz, welche 40,5 Liter Wasser lieferten, 21,5 Kreuzer gekostet; somit kommen auf 10 Liter destillirtes Wasser beim Brennen von Buchenholz 7,5 Kreuzer, beim Brennen von Rothholz dagegen nur 5,3 Kreuzer. Das Rothholz ist ferner ein äusserst bequemes Brennmaterial, weil es sich so leicht entzünden lässt, dass das Anmachen von Feuer jeder Art mit Hilfe desselben ausserordentlich leicht ist und weil man bei Verwendung in eisernen Oefen oder Herden ein kleines Scheit nach dem anderen anlegen kann, ohne fürchten zu müssen, dass das Feuer erlischt. Seine Leichtentzündlichkeit und die Raschheit, mit welcher es ohne Weiteres in den vollen Verbrennungsprocess eintritt, macht es namentlich in solchen Fällen ausserordentlich angenehm, in denen man die Feuerwirkung, sei es in Herden oder Oefen, geschwind herbeizuführen wünscht, und die Gleichmässigkeit seines Verbrennens lässt es namentlich für Thon- und sogenannte Porcellanöfen sehr geeignet erscheinen, weil bei diesen der Zeitpunkt, bei welchem die Ofenthüre zugeschraubt, beziehungsweise die Klappe geschlossen werden kann, sehr leicht und sicher zu treffen ist. Das Rothholz empfiehlt sich auch als leicht transportables Brennmaterial, sei es im Hinblick auf Eisenbahn- oder sonstigen Axentransport, sei es in Betreff des Transports aus dem Holzstall oder Keller in Küche und Zimmer, sofern bei gleichem faktisch zur Verwendung kommenden Heizeffekt das dazu erforderliche Rothholz kaum mehr als halb so viel wiegt, als Buchenholz. Das Rothholz ist weiter ein sehr haltbares und leicht aufzubewahrendes Brennmaterial, da es dem Vermodern und Verstocken gar nicht ausgesetzt und sehr wenig hygroskopisch ist. Es kann daher eben so gut im Keller wie im Holzstalle aufbewahrt werden und selbst solches, welches im Freien liegt und von Regen ganz durchnässt ist, erscheint schon nach wenigen trockenen Tagen zum Brennen wieder wohl geeignet. Das Rothholz ist endlich als intensive Hitze erzeugendes Brennmaterial für viele industrielle Zwecke höchst geeignet und zwar überall da, wo man auf Holzfeuerung angewiesen ist und hoher Hitzegrade bedarf. Diese liefert es weit besser und sicherer als das beste gedörrte Holz und es eignet sich daher das Rothholz namentlich auch zur Verwendung in Brennöfen für Porcellan etc. Auch die Eisenhüttenindustrie kann möglicherweise davon Vorthail ziehen, da die Erfahrung bereits dargethan hat, dass beim Holzkohlen-Hohofenbetrieb ein gewisser Theil der Holzkohlen durch klein geschnittenes Rothholz mit erheblicher Kostenersparung ersetzt werden kann.

C. Lachermayer und C. Figge¹⁾ liessen sich eine Maschine zum Pressen des Torfes (für Bayern) patentiren. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Beschreibung.

A. Vogel²⁾ giebt eine eingehende Anleitung zur Werthbestimmung von Torfgründen.

Goppelsröder³⁾ untersuchte lufttrockenen Presstorf aus der Schweiz. Derselbe enthielt

Wasser . . .	23,167
Asche . . .	7,865
Kohlenstoff . .	40,095
Wasserstoff . .	4,528
Sauerstoff . .	21,505
Stickstoff . .	2,840
	<hr/>
	100,000

Die Asche bestand wesentlich aus schwefelsaurem Kalk, Kiesel-erde etc.

Petroleum als Heizmaterial.

R. Hess⁴⁾ beschreibt eine in Amerika übliche Vorrichtung, das Petroleum unter einem Kessel mit blauer Flamme und ohne Russabscheidung zu verbrennen. Das in einem eisernen Reservoir befindliche Petroleum wird mittelst eines Windkessels, welcher bis zu fünf Atmosphären comprimirt Luft enthält, mit letzterer gemischt. Diese Mischung von Petroleum und Luft wird dann unter verhältnissmässigem Druck in Röhren unter den Dampfkessel geleitet, strömt dort durch eine entsprechende Anzahl Brenner aus und wird entzündet.

Petroleum zur Kesselfeuerung⁵⁾. Nach lange fortgesetzten Versuchen hat der Marineminister der Vereinigten Staaten von Nordamerika endlich gegen die Anwendung des Petroleum als Brennstoff für Dampfschiffe berichtet. Er sagt: „Das Repräsentantenhaus bewilligte im Jahre 1866 5000 Dollars, um die Anwendbarkeit des Petroleum als Brennmaterial für Marinekessel zu erproben. Eine Reihe von Versuchen wurde mit der grössten Sorgfalt von den Marine-etablissemments zu Neuyork und Boston ausgeführt, durch welche man zu dem Schlusse gelangte, dass die Rücksichten auf Bequemlichkeit,

1) C. Lachermayer und C. Figge, Bayer. Kunst- und Gewerbebl. 1868 p. 289; Polyt. Centr. 1868 p. 1077.

2) A. Vogel, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 351.

3) Goppelsröder, Journ. f. prakt. Chemie CV p. 120.

4) R. Hess, Deutsche illustr. Gewerbezeit. 1868 p. 317; Hess. Gewerbeblatt 1868 p. 270.

5) Chemic. News 1868 No. 440 p. 224; Monit. scientif. 1868 p. 521.

Gesundheit und Sicherheit gegen die Anwendung des Petroleums auf Dampfschiffen sprechen und dass der einzige Vortheil desselben, welcher sich bis jetzt herausstellte, eine nicht sehr bedeutende Verminderung im Volumen und Gewicht des mitgeführten Brennstoffes ist.“

Die ausgedehnten Versuche von H. Deville¹⁾ über die physikalischen Eigenschaften und die Heizkraft des Petroleums sind noch nicht zum Abschluss gelangt. Wir werden daher über sie erst nach ihrer Beendigung referiren können. P. Audouin²⁾ beschreibt die Vorrichtungen zur Verwendung des Petroleums und ähnlicher Kohlenwasserstoffe zur Erzeugung hoher Temperaturen und zum Heizen der Dampfmaschinen³⁾. W. J. M. Rankine⁴⁾ beschäftigte sich ebenfalls mit der Verwerthung der Mineralöle als Brennstoff. W. H. Uhland's⁵⁾ Maschinenconstrukteur beschreibt die Heizkraft des Petroleums im Vergleich zur Heizkraft der Kohle und findet das Verhältniss wie 16:10⁶⁾.

H. Meidinger⁷⁾ hat eine höchst beachtenswerthe Abhandlung veröffentlicht über Petroleum-Kochapparate.

Fossile Kohle.

Ch. Mène⁸⁾ hat seinen Bericht⁹⁾ über die Steinkohlen auf der Pariser Ausstellung des Jahres 1867 fortgesetzt. G. Hinrichs¹⁰⁾ hat Versuche angestellt über die Zusammensetzung der Kohlen des Staates Iowa.

1) H. Deville, Compt. rend. LXVI p. 442; Monit. scientif. 1868 p. 316; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 50.

2) P. Audouin, Annal. de chim. et de phys. (4) XV p. 30; Dingl. Journ. CXCI p. 28.

3) Vergl. Compt. rend. LXVI p. 50; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 50.

4) W. J. M. Rankine, Engineer 1867 p. 620; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 48; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 33 u. 43.

5) W. H. Uhland, Maschinenconstrukteur 1868 Nr. 21 p. 327.

6) Der Verf. obiger Abhandlung berechnet für das Petroleum 11,532 Wärmeeinheiten, thatsächlich sind es aber 11,772, denn

C 0,86 . 8080 = 6948

H 0,14 . 34,462 = 4824

11,772 W.-E.

1 Kilogr. amerikanisches Petroleum kann mithin 18,06 Kilogr. Wasser von 0° in Dampf von 150° verwandeln. Wr.

7) H. Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1868 No. 1 u. 2; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 487 u. 523; Württemberg. Gewerbebl. 1868 p. 394; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 90; Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 596; Polytechn. Centr. 1868 p. 753.

8) Ch. Mène, Monit. scientif. 1868 p. 160, 588.

9) Jahresbericht 1867 p. 774.

10) G. Hinrichs, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 137.

J. Joffre¹⁾ analysirte einige neue schottische Kohlen, welche die Namen Lanarkshire und Rigside-Cool führen und erhielt dabei (nach Abzug der Asche) folgende Resultate:

	<i>Lanarkshire.</i>	<i>Rigside-Cool.</i>
Kohlenstoff	72,79	70,04
Wasserstoff	8,40	7,09
Sauerstoff und Stickstoff	18,81	22,87
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00
Aschenprocente	16,3	15,0

Diese Kohlen haben grosse Aehnlichkeit mit der Bogheadkohle²⁾ und mit dem bituminösen Schiefer von Allier, in welchen der Verf. fand:

	<i>Bogheadkohle.</i>	<i>Schiefer von Allier.</i>
Kohlenstoff	75,30	70,34
Wasserstoff	8,90	9,24
Sauerstoff und Stickstoff	15,80	20,42
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ueber die Veränderung der Steinkohle beim Erhitzen hat E. Richters³⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt. Erhitzt man Steinkohlenpulver, welches unter dem Exsiccator bis zum Constantbleiben des Gewichtes getrocknet wurde, in einem Trockenschrank bis auf 180—200° C. so bemerkt man schon nach kurzer Zeit eine deutliche Gewichtszunahme. Nach 12stündigem Erhitzen beträgt dieselbe bereits mehrere Procente vom ursprünglichen Gewicht der Kohle, nach 20 Stunden hat sie, soweit Richters' Erfahrungen reichen, ihr Maximum erreicht, ein weiteres Erhitzen hat dann eine Gewichtsabnahme zur Folge. Die Kohle, welche an Gewicht zugenommen, hat mit der unveränderten, nicht erhitzten kaum mehr als das Ansehen, welches unverändert geblieben ist, gemein. Sie unterscheidet sich von letzterer: 1) durch das specifische Gewicht, welches erheblich zugenommen hat; 2) durch ihre chemische Zusammensetzung; 3) durch ihr Verhalten beim Glühen, resp. Verkohlen; 4) durch ihre viel grössere Fähigkeit, Wasser aus der Atmosphäre anzuziehen. Die erhitzte Kohle — wie sie kurz bezeichnet werden mag — giebt beim Glühen im Tiegel keinen Kokes, selbst wenn die ursprüngliche Kohle zu der vorzüglich backenden gehörte; sie zählt zu den Sandkohlen im eigentlichsten Sinne des Wortes. Die Veränderungen, welche ihr Aussehen durch das Glühen erleidet, sind so unbedeutend, dass sich die geglühte von der nicht geglühten Kohle kaum oder gar nicht unterscheidet. Glüht man rasch, so tritt ein ausserordentlich

1) J. Joffre, Bull. de la soc. chim. 1868 XI Juillet p. 8.

2) Jahresbericht 1859 p. 685; 1860 p. 574; 1861 p. 660.

3) E. Richters, Dingl. Journ. CXG p. 398; Deutsche Industriezeit. 1869 p. 16; Polyt. Centr. 1869 p. 173.

starkes Aufbrausen ein. Die entweichenden Gase, welche eine Menge Kohlenpartikelchen mit sich fortreissen, brennen mit nicht leuchtender, durchaus nicht russender Flamme. Glüht man im bedeckten Tiegel bis zum vollständigen Aufhören jeder wahrnehmbaren Gasentwicklung, so hat ein weiteres Erhitzen, sofern es nicht zu lange fortgesetzt wird, nur eine sehr geringe Gewichtsabnahme zur Folge. — Die bei der trockenen Destillation zuerst auftretenden Produkte röthen das Lakmuspapier stark und dauernd. Die Kohle verhält sich also in dieser Beziehung wie Holz oder die jüngeren Fossile Torf und Braunkohle; erst später treten alkalisch reagirende Dämpfe auf. Eine Bildung und Abscheidung von Theer findet durchaus nicht statt. — 2 Grm. der erhitzten Kohle wurden auf einem offenen Uhrglas ausgebreitet, zunächst 14, dann 36 Stunden in einer nicht sehr feuchten Atmosphäre stehen gelassen; die Gewichtszunahme betrug in dem ersten Falle 3,3, in dem zweiten 4,8 Proc. Wurde die Kohle darauf 15 Minuten im Trockenschrank bis auf 105° C. erhitzt, so stellte sich beide Male das ursprüngliche Gewicht wieder ein. Dieselbe Kohle, unter dem Exsiccator getrocknet, nahm während derselben Zeit und unter gleichen Verhältnissen nur um 1,8, resp. 1,8 Proc. an Gewicht zu. — Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der unter dem Exsiccator getrockneten mit derjenigen der erhitzten Kohle, so zeigt sich, dass der Gehalt der letztern an Kohlenstoff und Wasserstoff bedeutend abgenommen, der an Sauerstoff (und Stickstoff?) hingegen erheblich zugenommen hat. Liegt es sonach ausser allem Zweifel, dass ein Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs beim Erhitzen entwich, Sauerstoff aber aufgenommen wurde, so fragt es sich weiter, ob die beiden erstgenannten Elemente mit einander chemisch verbunden als Kohlenstoff oder oxydirt als Kohlenstoff und Wasser frei wurden, ferner, ob der Sauerstoff lediglich durch Flächenanziehung verdichtet oder ob derselbe chemisch gebunden wurde. Nach den Versuchen dürfte es nun kaum einem Zweifel unterliegen, dass bei dem Erhitzen der Kohle eine vollständige Oxydation des entweichenden Wasserstoffs und Kohlenstoffs zu Wasser und Kohlensäure stattfand. Ob der aufgenommene Sauerstoff in der Kohle mechanisch verdichtet oder chemisch gebunden ist, erscheint noch zweifelhaft; es sprechen einzelne Erscheinungen für die erste, andere wiederum für die zweite Annahme. Bringt man bei der Bestimmung des specifischen Gewichts die erhitzt gewesene Kohle in Wasser, so entwickeln sich Luftbläschen in etwas reichlicherer Menge, als solches bei der gewöhnlichen Kohle der Fall ist; die stürmische Gasentwicklung beim raschen Glühen der erhitzten Kohle scheint gleichfalls für die erste Annahme zu sprechen. Dagegen macht es das ganze übrige Verhalten der Kohle beim Erhitzen, resp. Glühen, namentlich aber die stark saure Reaktion der Produkte der trockenen

Kohle.	Chemische Zusammensetzung der getrockneten Kohle.				Chemische Zusammensetzung der erhitzten Kohle.				Glührückstand der erhitzten Kohle.				Zusammensetzung des Glüh- rückstandes der erhitzten Kohle.				Spec. Gewicht der getrockneten Kohle.	Spec. Gewicht der erhitzten Kohle.
	C	H	O und N	Asche	C	H	O und N	Asche	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	C	H	O und N	Asche		
a.	84,69	3,97	5,38	6,01	78,44	2,62	13,50	5,44	77,4	77,4	88,23	1,25	88,23	1,25	3,52	7,00	1,327	1,495
b.	84,03	3,57	7,10	5,30	78,14	2,72	13,62	5,52	77,5	77,5	88,04	1,23	88,04	1,23	3,60	7,13	1,319	1,496
c.	86,99	4,26	4,97	3,78	77,98	2,55	14,28	5,19	78,1	78,1	90,67	1,15	90,67	1,15	3,64	4,54	1,280	1,479
d.	81,52	4,34	10,44	3,70	72,66	2,39	21,93	3,02	67,54	67,54	89,10	0,65	89,10	0,65	5,72	4,53	1,288	1,469
e.	82,12	4,64	10,88	2,36	74,32	2,82	20,75	2,11	68,52	68,52	91,77	0,83	91,77	0,83	4,40	3,00	1,275	1,453
f.	79,59	4,74	10,75	4,92	70,84	6,63	21,50	5,03	67,59	67,59	87,03	0,90	87,03	0,90	5,46	6,61	1,299	1,471

Destillation, sowie die bedeutende Zunahme des specifischen Gewichtes wahrscheinlich, dass in der That Sauerstoff chemisch gebunden wurde. Vielleicht hat auch der Stickstoff der atmosphärischen Luft einigen Antheil an der Veränderung, welche die Kohle beim Erhitzen erleidet. — Die Veränderungen im specifischen Gewicht und in der chemischen Zusammensetzung, welche die Kohle beim Erhitzen erleidet, lassen sich aus vorstehender Tabelle ersehen; die untersuchten Kohlen waren sämmtlich aus Waldenburger Gruben. Die Kohlen a, b, c wurden gleich- zeitig 12 Stunden lang erhitzt; die bezüglichlichen Gewichts- zunahmen betrugen 4,24, resp. 4,45 und 4,07 Proc. Die Kohlen d, e und f wurden 20 Stunden lang erhitzt; die Gewichtszunahme betrug 4,62, resp. 3,92 und 3,24 Proc. Nach weiterem 5stündigem Erhitzen, nach welchem die Analyse vorgenommen wurde, hatten die Kohlen an Gewicht abgenommen und zwar d um 0,67 Proc., e um 0,68 Proc. und f um 0,77 Proc. Als „Glührückstand“ ist in der Tabelle die beim Erhitzen bis zum völligen Aufhören aller Gasentwicklung zurückbleibende Masse bezeichnet; es

zeigt sich constant, dass deren Sauerstoffgehalt zunimmt mit dem der erhitzten Kohle. Das specifische Gewicht wurde bei 19 °C. bestimmt.

C. Kayser¹⁾ giebt eine Beschreibung der Herstellung von Briquetten²⁾, bei welcher hauptsächlich auf schlesische Verhältnisse Rücksicht genommen zu sein scheint. Die Kohlen müssen für die Verwendung zu Briquetten möglichst rein und frei von allen erdigen und steinigen Beimischungen sein und unterliegen deshalb einem ziemlich complicirten Separations- und Reinigungsprocess, der in drei verschiedene Operationen zerfällt und zwar 1) das Sieben, 2) das Waschen der Kohle und 3) das Auswaschen des Schlammes.

1) *Das Sieben.* Die geförderten Kohlen werden in eine Art Rumpf geschüttet, aus welchem sie mittelst eines rotirenden Schuhes abgezogen und auf einem horizontalen ringförmigen Rost, welcher 4 Meter im äussern Durchmesser und 1 Meter in der Breite misst, in einer mässigen Lage ausgebreitet werden. Durch die Rotation des Rostes wird die Kohlenschicht durch eine Serie von feststehenden Rechen durchgeführt, welche beim Durchwühlen der Beschüttung das vollständige Durchsieben aller Kohlenstückchen bewirkt, deren kleinste Dimension kleiner ist als die Weite der Ritzen zwischen den Roststäben des Separationsherdes. Nach einer Umdrehung werden die grösseren zurückgebliebenen Kohlen durch Abstreicher nach aussen abgeworfen, um der neuen Beschüttung Platz zu machen. Die durchgefallenen kleineren Kohlen unterliegen dagegen auf einem zweiten untern Rost, der sich vom obern nur durch die engeren Oeffnungen zwischen den Stäben unterscheidet, ganz derselben Behandlung, und diejenigen Theile, welche nun auch diesen Rost noch passiren, fallen auf einen darunter liegenden Ring, der aber keinen durchbrochenen, sondern einen vollen Boden hat, von welchem sie durch Abstreicheisen an geeigneten Stellen herunter befördert werden und zwar direct in Karren, wenn diese Kohle zum Verkauf bestimmt ist, oder in die Sammelkästen von Elevatoren, wenn sie zur Briquettenfabrikation dienen soll, also noch die Wäsche durchzumachen hat. Den Raum innerhalb des ringförmigen Siebrostes nehmen Arbeiter ein, welche zwischen den Kohlen befindliche Steine hinter sich herauswerfen, zu deren Aufnahme ein unterster voller Boden, der gleichsam die vierte (unterste) Etage des ganzen Rotationsapparats bildet, vorhanden ist.

2) *Das Waschen der gesiebten Kohlen.* Die vom Rotationssieb kommende Kohlenmasse wird durch die Elevatoren emporgehoben und zunächst in zwei Trommeln ausgeschüttet, in welchen sie der Wirkung

1) C. Kayser, Breslauer Gewerbebl. XIV p. 2; Polyt. Centr. 1868 p. 654.

2) Jahresbericht 1864 p. 760, 761; 1866 p. 333.

eines gleichzeitig eintretenden Wasserstroms ausgesetzt wird. Dieser entführt dabei alle staubigen und schlammigen Theile und die Trommeln schütten nur eine rein körnige Masse auf die Fläche des siebartig durchlöcherten Waschherdes, dessen Oeffnungen hinreichend eng sein müssen, um ein Durchfallen der aufgeschütteten Körner nicht zuzulassen. Der Waschherd ist eben, ringförmig und hat 10 Meter äussern Durchmesser bei 2 Meter Breite. Er ist innen und aussen mit einem 0,85 Meter hohen Rand versehen, liegt aber etwas geneigt, so dass der tiefste Punkt seines Randes 0,30 Meter niedriger liegt als der höchste. Das Wasserniveau in dem Troge, in welchem der Herd steht, ist so geregelt, dass es 0,20 Meter über dem tiefsten Punkte der Fläche, also 0,10 Meter unter deren höchstem Punkt liegt. Das Wasser wird, wie dies bei gewöhnlichen kleineren Setzsieben durch das ruckweise Niedergehen des Siebes erfolgt, hier durch ein plötzliches Niederfallen eines grossen Kolbens in die Höhe geschnellt und wird, während es ringum gleichmässig aufsteigt, in Folge der beschriebenen Lage über die ganze Ausdehnung des Waschherdes aber eine verschiedene Höhe erreichen. Hieraus folgt denn, dass bei einer Umdrehung des Waschherdes die Beschüttung in stetiger Folge alle Grade der Eintauchung und des Aufwerfens durch den Wasserstrom zu durchlaufen hat, von einem Maximum, welches dem Passiren des tiefsten Punktes entspricht, bis dahin, wo die Ebene des Waschherdes sich mit dem Niveau des Wassers durchschneidet und die Einwirkung des letztern gleich Null wird. So finden sich bei einem gleichmässigen Hub des Kolbens alle wesentlichen Vortheile erreicht, welche bei einem festen horizontalen Waschherd nur durch einen variablen Kolbenhub erhalten werden könnten. Die der Einwirkung des Wassers ausgesetzt gewesene Kohlenlage von einer ungefähren Dicke von 0,15 Meter wird auf der Höhe des Waschhauses, d. h. nahe seinem höchsten Punkt, von vier etagenförmig über einander angebrachten festen Abstreichmessern fortgenommen, welche Schichten von verschiedener Reinheit abscheiden. Die oberste Schicht ist die reinste, die folgenden sind weniger und weniger rein bis zur untersten, welche die Schiefer und Steinchen bilden.

3) *Die Schlammwäsche.* Wie bereits erwähnt, wird die Kohlenmasse, ehe sie auf den unter 2 beschriebenen Waschherd gelangt, in zwei Trommeln der Wirkung eines Wasserstroms ausgesetzt, welcher alle staubigen und schlammigen Theile entführt. Dieses Wasser mit den darin schwebenden Theilchen wird in ein trichterförmiges Decantirgefäss geleitet, in welchem sich die schwereren und körnigen Theile, welche mit fortgeschwemmt wurden, absetzen, während etwa $\frac{3}{4}$ der Wassermasse mit den reineren und darum leichteren darin schwebenden Kohlentheilen über den Rand des Gefässes abfliessen. Was im Decantir-

gefäss zurückbleibt, gelangt durch einen am Boden desselben angebrachten Hahn auf die Fläche eines darunter gelegenen Waschherdes, der in seiner ganzen Einrichtung eine grosse Analogie mit dem vorhin beschriebenen hat. Er besteht ebenfalls aus einer ringförmigen, um 0,80 Meter geneigt liegenden Fläche von jedoch nur 6 Meter äusserem Durchmesser und 1 Meter Breite. Diese ringförmige Fläche ist aber durch eine auf der Mitte der Breite angebrachte Zwischenwand in zwei concentrische Zonen abgetheilt, von denen nur die eine einen siebartig durchlöcherten Boden hat, während die innere einen vollen, nicht durchlöcherten Boden besitzt. Auf die höchsten Stellen der innern Zone entleert das Decantirgefäss seinen Inhalt und während die schwereren körnigen Theile liegen bleiben, strömt das mit herauskommende kohlen-schlammhaltige Wasser auf der geneigten Ebene abwärts und fliesst an der tiefsten Stelle über den innern Rand ab. Die liegenbleibende Masse wird auf die äussere Zone mit dem durchbrochenen Boden geworfen und unterliegt dort nochmals der Aktion des bewegten Wassers. Da es sich aber hier um sehr feine Theile handelt, so würden sich diese, wenn sie durch einen abwechselnd steigenden und zurücksinkenden Wasserstrom bewegt würden, bald so dicht zusammenlegen, dass sie rasch eine für das Wasser nahezu undurchdringliche Schicht bilden würden. Man wendet hier also nur einen aufsteigenden Wasserstrom an, welcher die Masse von unten her durchdringt und alle darin enthaltenen leichteren Kohlentheile fortspült und, indem er sie schwebend erhält, mit fortführt. Das mit den feinen Kohlentheilen beladene Wasser fliesst an der tiefsten Stelle des Waschherdes über den äussern Rand fort, wozu, da diese Abflussstelle naturgemäss etwas tiefer liegt als das Niveau des aufsteigenden Stromes, eine besondere Vorrichtung getroffen worden ist. Die aus diesem Waschherde abfliessenden Wasser, welche die feinsten Kohlentheile mit sich fortführen, sowie die, welche, wie oben bemerkt, über den Sand des Decantirgefässes abströmen, sammeln sich in einem grossen Reservoir von 6 Meter Durchmesser und 12 Meter Tiefe, in welches sie ziemlich nahe am Boden eintreten. In dieses Reservoir werden auch die für die Briquettenfabrikation bestimmten ausgewaschenen Kohlen eingebracht und während sich diese mit dem Schlamme zu Boden setzen, wird die abgeklärte Wassermasse nahe der Oberfläche durch Pumpen abgehoben, um immer wieder den Kreislauf derselben Operationen in den verschiedenen Apparaten durchzumachen. Der aus dem Wasser sich absetzende Kohlenschleim ist gewöhnlich ganz besonders rein und eignet sich vorzüglich zu der nun folgenden Darstellung der Briquetten. Der Satz im Reservoir, welcher auf der den Boden bildenden gusseisernen Platte von 4 Meter Durchmesser ruht, wird durch daran angebrachte Register abgezogen und durch einen an das Reservoir angebauten kleinen Schacht bis zur Sohle der

Arbeitsräume emporgeschafft, um für die nun folgende Darstellung der Briquetten aufbewahrt zu werden.

Nachdem die Kohle die beschriebenen drei Operationen durchgemacht hat, dient sie zur Formung der Kohlenziegel. Die dafür in Anwendung gebrachte Operation besteht darin, dass die Kohle zuerst durch Dampf hinreichend erhitzt und dann mittelst Elevatoren in einen Trog geschüttet wird, in welchem sie durch eine Welle mit schraubenständigen Messern (ähnlich wie die sogen. Mehlschrauben) mit einer Menge geschmolzenen Theers, welcher als Bindemittel dient, vermengt wird. Diese Mengung noch inniger zu machen, fördert die genannte Schraubenwelle die Masse in ein zweites Gefäss, Agitator genannt, in welchem eine Operation, ähnlich wie in den bekannten Thonschneidern, mit der Masse vorgenommen wird, die gleichzeitig durch 4 Abflussröhren herausgepresst und in 16 cylindrische Formen, welche auf einem Gestell radial im Kreis herum angebracht sind, abgeführt wird. Diese Formen, aus Gusseisen und glatt ausgebohrt, haben 0,11 Meter innern Durchmesser und ca. 0,4 Meter Länge. Das Gemenge tritt durch eine in der obern Wölbung der horizontal liegenden Form angebrachte länglich viereckige Oeffnung in das Innere des Cylinders und wird dann durch einen in die innere Bohrung genau passenden Stempel zusammengedrückt, welcher mit einer alterirenden Bewegung die erwähnte Eintrittsoffnung bald abschneidet resp. absperirt, bald frei macht. Der Hub dieses Stempels beträgt 0,16 Meter, von denen jedoch nur 0,45 Meter für die eigentliche Compression verwendet werden. Die Form ist parallel der Achse auf der äussern Hälfte ihrer Länge zweitheilig, dergestalt, dass der lose Theil, welcher mit Falzen an die feste Hälfte schliesst, durch eine Feder auf die zusammengeballte Masse gedrückt wird, um ihrem Austritt aus der Form einen gewissen Widerstand zu leisten, welcher immer in Beziehung zu den verschiedenen Graden der Reibung stehen wird, welche dieses Kohlengemenge in seinen verschiedenen Zuständen an den Wänden der Form findet. Die Grösse dieses Widerstandes bedingt die Gewalt der Compression und die Erfahrung hat gezeigt, dass eine an und für sich unbedeutende Steigerung dieses Widerstandes ganz ausserordentliche Leistungen in der Pressung hervorbringt. Es genügt in der That, die Mündung der Form einfach mit der Hand zu verschliessen, um den Austritt der agglomerirten Masse aufzuhalten, um nach 15 Kolbenstössen den Druck gegen die Wandungen der Form in Folge der Compression so zu steigern, dass die Form dadurch zersprengt wird, obgleich ihre Dicke 0,05 Meter oder nahezu 2 Zoll beträgt. Die cylindrischen Kohlenkörper, welche aus den Formen heraustreten, werden mittelst einer Hebelvorrichtung in Längen von etwa 0,5—0,6 Meter abgebrochen und, so wie sie aus der Maschine hervorgehen, gleich in Waggons für den Transport ge-

schichtet. Das Aussehen der Kohlencylinder ist entsprechend der Glätte der ausgebohrten Formen auf der Oberfläche glänzend mit matten parallelen Streifen. Der Bruch ist matt sammetschwarz mit eingesprengten schwarz glänzenden Punkten. Die Festigkeit ist sehr beträchtlich. Es versteht sich von selbst, dass man die Formen, statt sie cylindrisch zu machen, auch viereckig oder polygonal im Querschnitt machen kann und dass dem entsprechend auch so geformte Kohlenziegel erhalten werden. Dass die Form den Werth der Ziegel nicht modificirt, braucht wol kaum noch erwähnt zu werden, sie ist lediglich eine Geschmackssache und man findet, dass fast jede Kohlenzeche, welche sich mit Anfertigung solcher Briquetten beschäftigt, eine ihr eigenthümliche Façon gewählt hat, welche den Ursprung des Fabrikats gleich erkennen lässt.

Ueber Briquetten siehe ferner Couillard¹⁾ und Gazagne und Uralis²⁾.

L i t e r a t u r.

A. Gurlt, Die deutsche Steinkohle. Bremen 1868. Gesenius.

In der vorliegenden Schrift werden besprochen: die Verhältnisse der englischen Steinkohle, ihre Beschaffenheit, Heizwerth, Vorkommen, Export etc., dieselben Verhältnisse der deutschen (westphälischen) Kohle; die Transportverhältnisse zu Land und zur See, Vorkommen und Beschaffenheit derjenigen aussereuropäischen Kohlen, welche den überseeisch ausgeführten möglicher Weise Concurrenz bereiten könnten; das Verhältniss der Consumenten und die Veränderungen, welche die Kohle durch weiten Transport erleidet; Kohlenhäfen und Ladeeinrichtungen. Den mitgetheilten Heizwerthen zufolge sind die westphälischen Kohlen befähigt, mit den englischen in Concurrenz zu treten, da ihr Effect bedeutend höher ausfällt, als der von Nordengland und der schottischen Kohlen, während er denen von Südwaes gleich zu setzen ist. Wollte man die westphälischen Kohlen noch besser aufbereiten und ihren Schiefergehalt vermindern, so würden sie den besten Cardiffkohlen mindestens gleichstehen. Wenn sie trotzdem noch kein Exportartikel geworden, so hat dieses einmal seinen Grund in den hohen Verkaufspreisen der Gruben und den bestehenden zu hohen Eisenbahntarifen, dann aber auch in der Unbekanntschaft der Kaufleute und Rheder mit den Eigenschaften der westphälischen Steinkohlen, sowie in der der Zechen mit den Verhältnissen und Usancen des überseeischen Handels- und Rhedereigeschäftes. Der Verf. giebt dann beachtenswerthe Winke, wie die westphälischen Kohlen exportfähig zu machen, und hält den Hafen von Geestemünde wie dazu geschaffen, ein Kohlenhafen zu werden.

1) Polyt. Centr. 1868 p. 343.

2) Gazagne und Uralis, Uhland's Maschinenconstrukteur 1868 p. 110.

Oefen und Feuerungen.

E. Hartig¹⁾, welchem die Pyrotechnik eine vorzügliche Arbeit über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens verdankt, berichtet über Heizversuche mit den Steinkohlen von Lancashire und Cheshire, ausgeführt durch Nicoll und Lynn²⁾ in Wigan. Wir verweisen auf die Abhandlung. Benj. S. Lyman³⁾ hat eine beachtenswerthe Mittheilung über das Probiren der Mineralkohlen vor dem Löthrohre veröffentlicht. Ueber Feuerungsanlagen, namentlich über rauchverzehrende, enthalten die Ausstellungs-Berichte Notizen, so der französische von Ed. Grateau⁴⁾, der österreichische von Pisko⁵⁾.

N. Stange und A. Spakowsky⁶⁾ liessen sich (für Bayern) einen Schnellerwärmungsapparat, genannt Vulkan, patentiren, in welchem mittelst eines Luftstroms zerstäubte Flüssigkeit, (Petroleum, Mineralöl, Spiritus) verbrannt wird.

C. Schinz⁷⁾ beschreibt den rauchverzehrenden Apparat mit einem zweiten beweglichen Roste von Raimondière in Nantes. Der bewegliche Rost befindet sich auf einem Wagen, den man in den Aschenraum einführt und zwar an einer Stelle, welche zwischen der Feuerbrücke und dem gewöhnlichen Heizraum ausgespannt ist. Unmittelbar an diese Kammer stößt eine Esse, die mit einem Schieber versehen ist. Hinsichtlich der Details muss auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung verwiesen werden.

N. Lebedeff⁸⁾ erfand ein Verfahren der Umwandlung gasförmiger Verbrennungsprodukte in brennbare Gase, indem er erstere (Wasserdampf und Kohlensäure) aus dem Ofen theilweise durch einen mit kohlehaltigem Material gefüllten Cylinder, theilweise durch einen diesen Cylinder umgebenden Raum leitet, so dass der Inhalt des Cylinders durch diese Gase erhitzt wird. Auf diese Weise werden die Verbrennungsprodukte in ein brennbares Gasgemisch verwandelt, welches als Brennmaterial benutzt werden kann.

1) Hartig, Polyt. Centralbl. 1868 p. 498.

2) Jahresbericht 1859 p. 682; 1860 p. 628.

3) Benj. S. Lyman, Nach dem American Journ. of Mining durch Dingl. Journ. CLXXXIX p. 128.

4) Rapports du Jury international. Paris 1868 VIII p. 112.

5) Oesterreich. Ausstell.-Bericht. Wien 1868 Classe XXIV p. 69.

6) N. Stange u. A. Spakowsky, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 211.

7) C. Schinz, Génie industriel 1868 Avril p. 169; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 39.

8) N. Lebedeff, Mechanic's Magazine 1868 April p. 317; Dingl. Journ. CLXXXIX p. 378; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868 p. 352.

Ueber den Einfluss des Luftzuges auf den Heizeffekt von Steinkohlen hat Prüssmann¹⁾ Versuche angestellt. Vergleichende Versuche mit westphälischer Steinkohle von der Zeche Hannibal, mit Ibbenbürener und mit Piesberger Kohle, welche unter 4 Kesseln der Gosling'schen Dampfmühle zu Osnabrück angestellt worden waren, hatten eine Verdampfungsfähigkeit von 8,375, 6,734 und 6,710 Pfd. Wasser nachgewiesen (Wasser von 43,75° in Dampf von 142° C.), während nach der Reduktion aus Bleiglätte diese Kohlenarten resp. 6863, 6546 und 7119 Calorien zu entwickeln fähig sein sollten. Es ergab sich hieraus, dass die Osnabrücker Dampfkesselanlage besonders ungünstig für Piesberger Steinkohle sein müsse, wie es denn an sich klar ist, dass auf die Nutzleistung der Kohlen die Stärke des Luftzuges, die Grösse des Rostes u. s. w. von grossem Einfluss sein müssen. Um nun hierüber einige Unterlagen zu erhalten, construirte der Verf. einen Versuchsapparat, in welchem durch einen Dampfstrahl eine zwischen 3,55 und 5,56 Millimeter Wassersäule schwankende Luftverdünnung herzustellen und die von der Feuerbüchse und dem Feuerzuge abgegebene Wärmemenge getrennt zu messen möglich war, welcher aber es nicht gestattete, die Temperatur des Wassers bis zur Siedehitze zu steigern. Mit diesem Apparat wurden Versuche über Piesberger, Ibbenbürener und Courl-Kohlen, deren Aschengehalt resp. 7, 5,5 und 3,5 Proc. beträgt, angestellt und es ergab sich, dass sowol bei den Piesberger, als bei den Courl-Kohlen die an das Wasser abgegebenen Wärmemengen mit dem Luftzuge abnehmen, und dass es für die Ibbenbürener Kohle eine günstigste Stärke des Luftzuges giebt, welche etwa der Schornsteinhöhe von 16,8 Meter entspricht. Als durchschnittliche Leistung fand man

	Wärmeeinheiten pro Pfd. Kohle abgegeben			Brennzeit in Minuten.
	in der Feuer- büchse	im Feuer- zug	zusammen	
bei Piesberger Kohle	4054	1016	5070	81
bei Ibbenbürener Kohle	3591	962	4553	51
bei Courl-Kohle	3309	1023	4332	56

Hiernach müssen die beiden letzteren Kohlenarten längere Züge und lebhafteren Zug erhalten, als die erste, wogegen bei dieser die Rostfläche 1,42 Mal so gross sein muss, als bei Ibbenbürener Kohle. Jedenfalls zeigen diese Versuche aufs deutlichste, wie wichtig ähnliche Versuche im Kleinen für die Anlage von Dampfkesselfeuerungen werden können.

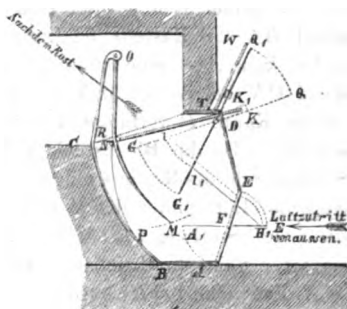
1) Prüssmann, Zeitschrift des Hannov. Architekten-Vereins 1868 p. 210; Dingl. Journ. CLXXXVII p. 353; Polyt. Centr. 1868 p. 217, 293; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 57.

H. Warth¹⁾ hat einen Luftzugregulator für Steinkohlenfeuerungen construiert. Derselbe hat zweierlei Funktionen zu erfüllen. Erstens soll er die der Feuerung zuströmende Luftmenge selbstthätig vollständig constant erhalten und namentlich verhindern, dass nach jedesmaligem Aufschüren von Kohlen weniger Luft durch den Rost zieht, als vor dem Aufschüren, und zweitens soll er die Möglichkeit geben, die constant zuströmende Luft der Quantität nach ganz genau zu reguliren. Wenn bei einer Feuerung bisher das Rauchregister geöffnet oder geschlossen wurde, so wusste man damit noch nicht, um wie viel die Luftmenge vermehrt oder vermindert, d. h. um wie viel mehr oder weniger das Brennmaterial in einer gewissen Zeit verbrannt wurde. Mit Hilfe des Luftzugregulators lässt sich aber ganz genau bestimmen, wie viel Luft in der Sekunde unter den Rost treten soll und man erhält somit ganz genau den gewünschten, dieser Luftmenge entsprechenden absoluten Kohlenverbrauch. Man ist dabei ganz unabhängig von der Verschlackung des Rostes, vom Wind und anderen den Luftzug ändernden Einflüssen. Vorausgesetzt wird natürlich, dass der Kamin hinreichend hoch ist, um die Zugkraft in allen Fällen nicht unter das erforderliche Minimum sinken zu lassen.

Der Apparat erfüllt alsdann seinen doppelten Zweck mit mathematischer Genauigkeit. Der Apparat (Fig. 58) besteht aus einem gusseisernen Kasten $ABCDE$ mit zwei zur Ebene der Zeichnung parallelen Seitenwänden. Er wird unterhalb des Rostes neben dem Aschenfalle so eingemauert, dass bei geschlossener Aschenfallthüre alle zum Feuer gelangende Verbrennungsluft durch ihn hindurch und

mittelst eines im Mauerwerk ausgesparten Canals nach dem Roste zieht. Der Kasten enthält vorn eine Drosselklappe $A_1 E_1$ mit dem Drehpunkte F und hinten eine Pendelklappe $D G_1$ mit dem Drehpunkte D . Die letztere Klappe $D G_1$ bewegt sich mit ihrer untern Kante G_1 im Kreisbogen $G_1 G$ in verschiedener Entfernung von der cylindrisch gekrümmten Wand MN , deren Krümmung so berechnet ist, dass die durchströmende Luftmenge bei constantem Gewicht der Klappe $D G_1$

Fig. 58.



1) H. Warth, Berggeist 1868 No. 26; Deutsche Industriezeit. 1868 p. 172.

constant bleiben muss. Die Entfernungen der Kante G_1 von der Wand sind nämlich umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Entfernungen der Kante G_1 von der Vertikalen durch den Drehpunkt D . Die vordere Klappe $A_1 E_1$ dient dazu, durch allmähigen Abschluss, beziehungsweise Oeffnung der Luftzutrittsöffnung AE die Klappe DG in den Gleichgewichtszustand zu bringen. Verstärkt sich der Luftzug, so steigt die Klappe DG_1 und $A_1 E_1$ schliesst allmähig vermöge der Verbindung $H_1 I_1$. Nimmt dagegen der Luftzug ab, so fällt die Klappe DG_1 und die Drosselklappe öffnet sich. Der Apparat wird der Feuerung in der Weise angepasst, dass die Pendelklappe nie ganz die beiden Grenzstellungen, weder die höchste Stellung DG , noch die niederste DG_1 , annimmt, sondern sich immer noch vorher vermöge der Wirkung der Drosselklappe AE an einem der Endstellung mehr oder weniger nahen Punkte ins Gleichgewicht stellt. Um den Querschnitt der Luftöffnung bei G_1 und damit die Luftmenge willkürlich verändern zu können, ist die Wand MN beweglich gemacht in der Weise, dass sie um eine Achse O gedreht werden kann, mit welcher sie durch den Arm NO verbunden ist. Punkt O ist so gewählt, dass bei den verschiedenen Stellungen der Wand MN die oben erwähnte Bedingung für die verschiedenen Abstände der Kante G von ihr hinreichend genau erfüllt bleibt. Damit aber bei der Entfernung der Wand MN von der Rückwand BC des Kastens die Luft nicht zwischen MN und BC durchziehen kann, ist eine zweite, ebenfalls cylindrisch gekrümmte Blechwand PN bei N mit MN durch Charniere so verbunden, dass deren untere Kante P vermöge der Schwere stets an der Rückwand BC schleift. Da das Blechstück PN auch genau zwischen die parallelen Seitenwände des Kastens eingepasst ist, so schliesst dasselbe den Durchgang der Luft hinter der Wand MN vollständig ab und die Luft kann bei jeder Stellung von MN nur auf der gegen die Pendelklappe gerichteten Seite durchziehen. Zur genauen Bestimmung der Lage von MN dient eine bei R charnierartig an der Stange NO befestigte Stange RS , welche bei D durch eine Oeffnung in der Vorderseite des Kastens hindurchgeht und unten gezahnt ist. Mittelst der Zähne kann die Stange und damit die Wand MN so gestellt werden, dass die jeweilig erforderliche Luftöffnung hergestellt ist. Die Eintheilung der Verzahnung ist von der Art, dass die Maximalluftöffnung, welche sich bei vollständigem Anliegen der Wand MN an der Rückwand BC ergibt, durch das Vorrücken der Stange RS um je einen Zahn je um ein Fünftel vermindert wird. Mit dem sechsten Zahn wird die Luftöffnung gleich Null und es kann keine Bewegung der Pendelklappe mehr stattfinden. Da die Luftmenge der Luftöffnung proportional ist, so ist die Luftmenge bei den verschiedenen Stellungen der Zahnstange und der Wand MN gleich 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 bis 0,0 mal der

Maximalluftmenge. Bezüglich der übrigen Details sei auf die Abhandlung verwiesen.

E. J. Noeggerath¹⁾ hat eine Abhandlung veröffentlicht über die neuesten Formen der Schornsteinaufsätze. Die Eigenthümlichkeiten der Bauart französischer Häuser haben in den meisten Städten Frankreichs, vorzugsweise aber in Paris, die Anbringung zahlreicher Rauchröhren veranlasst, die, in cylindrischen Röhren aus Eisenblech mündend, einzeln oder gruppenweise über die Dächer der Häuser hervorragen. Ein grosser Theil derselben ist mit Apparaten versehen, welche den übeln Einfluss der Windstösse, der in den meisten Fällen das Rauchen der Oefen und Kamine herbeiführt, aufheben sollen und noch zahlreichere Formen darbieten, als man in Deutschland wahrzunehmen Gelegenheit hat. Bekanntlich sind diese Apparate entweder in allen Theilen unbeweglich oder in einzelnen Stücken, die selbstthätig von dem Winde regulirt werden, drehbar. Die letzteren funktionieren, so lange der Bewegungsmechanismus nicht unter dem Einflusse des Windes und der Witterung gelitten hat, da es sich bei ihnen nur darum handelt, die dem Winde zugekehrte Seite der Schornsteinmündung schützend zu schliessen oder zu umhüllen, die entgegengesetzte Seite aber dem Rauche zum freien Abzug zu öffnen, fast stets mit Erfolg, aber dieser ist jenes zerstörenden Einflusses halber in der Regel nur von kurzer Dauer. In Folge dessen walten die unbeweglichen Apparate vor. Aber die Principien, auf welche dieselben gegründet werden, sind nicht immer richtig oder, wenn dies auch der Fall, selten in allen Punkten zur richtigen Anwendung gebracht. Wie sehr wahr dies ist, zeigen die zahllosen Modifikationen von Aufsätzen auf den Dächern der Pariser Häuser und legten die Aufsätze dar, welche auf der Ausstellung zu Paris im Jahre 1867 vorhanden und in der französischen Abtheilung am besten vertreten waren. Bei allen war von den Constructeuren nur der eine Theil der Aufgabe ins Auge gefasst worden, nämlich der, die äussere Luftströmung von dem Eintritte in die Schornsteinmündung abzuhalten, während man den zweiten Theil derselben, die anziehende Kraft der äussern Luftströmung auf die Gase im Schornsteinrohr und daher die aufsteigende Bewegung derselben fördernd wirken zu lassen, entweder gar nicht in Betracht gezogen oder der Lösung derselben durch die Hilfsmittel zur Lösung des ersten Theiles geradezu entgegengewirkt hat.

In einem Artikel über die Konstruktion eines einfachen Schornsteinaufsatzes hat der Verf.²⁾ auf die Bedeutung dieses zweiten Theiles der gestellten Aufgabe hingewiesen und einen einfachen stabilen Auf-

1) E. J. Noeggerath, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 142.

2) Jahresbericht 1867 p. 782.

satz angegeben, der seitdem in allen Fällen der Anwendung, die er an den verschiedensten Orten in zweckmässiger Anordnung gefunden, sich vollständig bewährt und von gleichmässigem Erfolg gezeigt hat. Bei diesem wird, wie Fig. 59 zeigt, über der Mündung des cylindrischen Schornsteinrohres ef der Mantel $abcd$ eines unten und oben offenen abgekürzten normalen Kegels so angebracht, dass der Abstand der Schornsteinmündung von der obern Mantelöffnung mindestens gleich dem Durchmesser des Schornsteinrohres ist. Bei ruhiger Luft tritt alsdann der Rauch, aus dieser Mantelöffnung aufsteigend, wie aus der Mündung eines einfachen Schornsteinrohrs aus. Bei Windstössen dagegen, die unter einem Winkel, der kleiner als 45° ist, gegen den Horizont geneigt, das Schornsteinrohr treffen, tritt die Luft an der obern Mantelöffnung, ohne in die Schornsteinmündung stossen zu

Fig. 59.

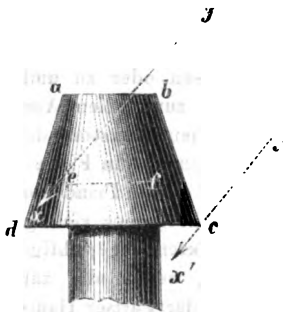
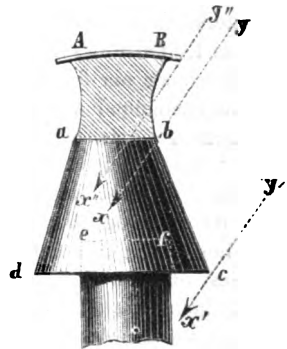


Fig. 60.



können, ein und an der gegenüberliegenden Seite der untersten Oeffnung aus und streicht an dem vordern Rande der untern Mantelöffnung vorüber, so dass sich im Innern des Mantels ein Raum bildet, der in der Richtung der Linie xy und $x'y'$ von der beweglichen Luft des Windes umflossen wird. In Folge dessen wird nach den bekannten Gesetzen des Blaserohres in diesem Raume eine Luftverdünnung und daher eine Anziehung gegen den aus dem Schornsteinrohre aufsteigenden Rauch bewirkt, welche die Bewegung desselben, wie einfache Versuche darlegen können, in lebhaftester Weise zu steigern vermag. Auf die Grösse dieser Anziehung sind, wie leicht erhellt, Form und Grösse des Aufsatzes von wesentlichem Einfluss. Verminderung der Neigung der Seiten desselben wird die Gefahr des Einstossens der Luft in das Rauchrohr bei x vermehren, das Anziehen der Rauchsäule an dieser Stelle vermindern, diese Anziehung durch den äussern Luftstrom bei x' dagegen vergrössern. Ebenso werden die Entfernung der Oeffnung

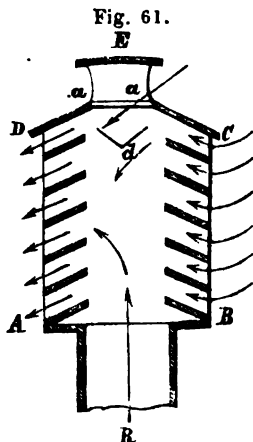
des Rauchrohres *ef* von der obern Mantelöffnung ab, sowie die Breite des Ringes, welcher zwischen dieser Oeffnung und dem Mantel bei *e* und *f* der durchströmenden Luft als Querschnitt dargeboten wird, von Einfluss, und es muss offenbar Formen und Dimensionen geben, bei denen für ein Rauchrohr von gegebenem Durchmesser die Anziehung der bewegten durch- und vorbeiströmenden Luft ihren grössten Werth erhält.

Die Principien, auf welchen Einrichtung und Wirksamkeit dieses Aufsatzes beruhen, sind sehr einfach. Es befremdet deshalb um so mehr, überall auf Einrichtungen zu gleichem Zweck zu stossen, welche dieselben in hohem Maasse vernachlässigen. — Ein Gewerbtreibender in einer benachbarten Stadt, der sich mit der Herstellung von Schornsteinaufsätzen befasst, hat den von dem Verf. angegebenen in der Anordnung von Fig. 60 mit einer Deckplatte *AB*, die durch 3 oder 4 Stäbe über der obern Mantelöffnung getragen wird, versehen und dann diese Einrichtung als eine neue Erfindung ausgegeben und angepriesen. Man erkennt aber leicht, dass diese Deckplatte nicht allein nutzlos ist, sondern sogar schädlich wirkt. Denn indem nun nicht mehr die ganze, der obern Aufsatzmündung entsprechende Luftmenge, sondern nur derjenige Theil derselben, welcher zwischen den Grenzen *xy* und *x''y''* der Richtungslinien liegt, von oben in den Aufsatz eindringen kann, wird die Luftbewegung und damit die durch dieselbe auf die Gase der Rauchröhre ausgeübte Anziehung abgeschwächt, die Bewegung der letztern also vermindert. Es war von hohem Interesse für den Verf., im verflossenen Sommer in Paris wahrzunehmen, dass diese seltsame Anordnung auf den Schornsteinröhren des dortigen neuen Opernhauses Anwendung gefunden hatte. Es schien, dass man hier beabsichtigte, den Regen abzuhalten, ohne in Erwägung zu ziehen, dass derselbe selten vertical, sondern in der Regel in Richtungslinien, die geneigt gegen den Horizont sind, niederfällt und dadurch trotz der Schutzdecke in die Schornsteinröhre gelangt. Es ist nicht zu verkennen, dass die Aufsätze mit Deckplatte immerhin noch wirksam sind, aber jedenfalls ist der Erfolg durch die Platte vermindert worden.

Die Verkennung der einfachen Sätze von dem Einflusse des Windes auf den Zug der Schornsteine, welche in neuester Zeit in überzeugendster Weise Buff¹⁾ dargelegt hat, führt immer wieder aufs Neue zur Construction wahrhaft monströser Vorrichtungen zum Zweck der Verhütung des Rauchens der Feuerungen. Unter diesen zeichnet sich ein Aufsatz aus, der auf der Pariser Ausstellung von 1867 in der Classe 58 aufgeführt und als das System F. Perruchon bezeichnet war. Die Anordnung und Einrichtung desselben zeigt Fig. 61

1) Jahresbericht 1866 p. 741.

im Querschnitt. Ueber der Mündung *R* des Schornsteinrohres ist ein parallelipedischer Kasten aus Eisenblech *ABCD* angebracht, der mit einem schräg zulaufenden Dach versehen ist, in dessen Mitte eine durch ein gebogenes Schutzblech *E* gedeckte Oeffnung sich befindet,



in welche der Wind durch die Seitenöffnung *a*, welche zwischen den Ständern des Schutzbleches verbleiben, einströmen kann. Im Innern des Kastens ist unterhalb der Deckenöffnung ein im Winkel gekrümmtes Blech *d* angebracht, welches wahrscheinlicher Weise gleichzeitig den Wind verhindern soll, direct nach der Schornsteinmündung herunter zu stossen, und den aufsteigenden Rauch nöthigen, seitlich in die Stromrichtung des an das Schutzblech *d* anstossenden und dann nach beiden Seiten an den Deckplatten vorüberziehenden Windstromes zu gelangen. Um diesem Strome und dem Rauche Oeffnungen zum Ausströmen zu gewähren, sind die Seitenwände des Kastens durch schräg

liegende, jalousieartig angeordnete Blechstreifen gebildet, welche den Ausfluss leicht ermöglichen, die von der entgegengesetzten Seite kommenden Windstöße aber brechen und aufwärts in das Innere des Kastens so führen, dass sie am Eintritt in die Schornsteinmündung verhindert werden. Man erkennt, dass diese schwere und complicirte Vorrichtung zwar den emporsteigenden Rauch vor den Stosswirkungen des Windes schützen, aber nicht in seiner Bewegung durch die ansaugende Kraft desselben befördern wird. Einfachheit, Billigkeit und grosse Wirksamkeit des von dem Verf. angegebenen kegelförmigen und oben offenen Schornsteinaufsatzes möchten demselben vor allen bis dahin empfohlenen oder zur Anwendung gebrachten Einrichtungen zu gleichem Zweck den Vorzug geben. Dass derselbe als selbstthätige Ventilationsvorrichtung für grössere Räume und namentlich für landwirthschaftliche Zwecke nutzbar gemacht werden kann, ergibt sich ohne Weiteres. Bei einer derartigen Einrichtung wird man, um das Eindringen des Regens zu verhindern, über der Rohrmündung im Innern des Mantels in entsprechender Entfernung eine Schutzdecke anbringen können.

H. Meidinger¹⁾ beschreibt ein einfaches Mittel, die Ofen-

1) H. Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1868 No. 1; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 34; Hess. Gewerbebl. 1868 p. 123; Württemb. Gewerbebl.

hitze zu reguliren. Als eine wichtige Wirkung des Ofens wird allgemein hervorgehoben, dass er die Ventilation in den geschlossenen Wohnräumen befördert, indem er unausgesetzt grosse Mengen verdorbener Luft in das Kamin hineinsendet, welche durch von aussen zuströmende frische Luft ersetzt werden müssen. Viele halten es deshalb für keinen Fehler, wenn die Theile eines Ofens nicht sorgfältig zusammengefügt sind, da dann die Stubenluft nur um so massenhafter einströmen und in das Kamin entweichen könne; auch erscheint ihnen darum die Regulirung der Ofenhitze durch Oeffnen der Feuerthüre am allzweckmässigsten. Die Ventilation ist in diesen Fällen allerdings vortrefflich, der Aufwand an Brennstoff aber auch sehr bedeutend, indem die in den Oefen ziehende Stubenluft eine Abkühlung der Feuergase bewirkt, wodurch letztere nur einen geringen Grad ihrer Wärme an den Ofen abgeben können. Bei einer anderen Gelegenheit (Bad. Gewerbezeitung 1867, S. 100) hat der Verf. schon darauf aufmerksam gemacht, dass eine vorzügliche Ventilation ohne vergrösserten Brennstoffaufwand sich dadurch erzielen lasse, dass man am Boden oder unter der Decke der Stube Oeffnungen in das Kamin herstellt, welche durch Schieber oder Thüren mehr oder weniger zu schliessen sind; die Unkosten sind verhältnissmässig gering. Ist das Kamin ein russisches, so wird beim Oeffnen des Thürchens zugleich der Zug durch den Ofen beträchtlich vermindert und auf diese Weise auch die Verbrennung gemässigt und die Hitze regulirt.

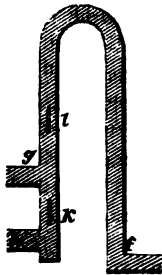
Noch vortheilhafter hinsichtlich der Regulirung der Verbrennung und nicht minder wirksam betreffs der Ventilation erweist sich nachstehende Einrichtung, welche der Verf. diesen Winter in Anwendung gebracht hat. Sie kommt im Princip auf die stellbare Kaminöffnung hinaus; sie besitzt jedoch noch den Vorzug, sich für wenige Kreuzer überall herstellen zu lassen. Fig. 62 und 63 giebt eine Abbildung. Dieselbe stellt das Ofenrohr dar; *a* die Einströmung der Verbrennungsgase aus dem Ofen, *b* deren Ausströmung in das Kamin, *e* die gewöhnliche Rohrklappe. Das Rauchrohr setzt sich unterhalb seiner Verbindung mit dem Ofen ein Stückchen fort und besitzt links bei *c* einen kleinen offenen Ansatz. Bei *d* befindet sich eine Klappe; ist dieselbe, wie in der Figur, geöffnet, so kann die Stubenluft ungehindert bei *c* in das Rohr einströmen. Ist die Klappe geschlossen, so unterscheidet sich das Rohr in seiner Wirkung durchaus nicht von der üblichen Einrichtung desselben; es kann nunmehr blos noch auf dem Weg durch den Ofen Luft in das Rohr einziehen. Beim Feueranmachen befindet sich die Klappe immer in letzterer Stellung; überhaupt so lange, als

die Temperatur der Stube ihre angemessene Höhe nicht überschritten hat. Macht jedoch der Ofen zu heiss, so öffnet man nunmehr die Klappe *d* vollständig; die Luft strömt jetzt massenhaft durch die Oeffnung *c* in das Rauchrohr ein, und indem sie das Rauchrohr grösstentheils ausfüllt, hindert sie die Verbrennungsgase, in dasselbe einzuziehen, der Zug durch das Feuer und den Ofen wird geschwächt,

Fig. 62.



Fig. 63.



die Hitze nimmt ab. Man hat es nun in seiner Gewalt, durch eine mittlere Stellung der Klappe *d* die Ofenhitze innerhalb sehr weiter Grenzen zu reguliren. Die Klappe *d* erweist sich in dieser Beziehung ganz gerade so wirksam wie die gewöhnliche Klappe bei *e*. Jedoch hinsichtlich der Ventilation zeigt sich ein ausserordentlicher Unterschied; je mehr man durch Schliessen der oberen Klappe *e* die Ofenhitze mildert, um so weniger verdorbene Luft wird aus der Stube geführt; umgekehrt,

je mehr man die untere Klappe öffnet, um so energischer wird die Ventilation und die Stubenluft erneuert. Bei Anwendung eines weiten Steigkamins ist die Regulirung der Hitze mittelst der unteren Klappe *d* gewöhnlich für alle Fälle ausreichend; bei einem stark ziehenden russischen Kamin wird jedoch zuweilen die Hitze bei vollständigem Oeffnen von *d* nicht genügend gemässigt, indem dann doch der Theil des Zugs, welcher durch das Feuer und den Ofen geht, noch zu stark bleibt. In diesem Falle kann es von Nutzen sein, eine zweite gewöhnliche Klappe *e* in Thätigkeit zu setzen; indem man diese etwas zustellt, während *d* ganz geöffnet bleibt, ist man im Stande, den Zug auf jeden gewünschten Grad zu schwächen. Vollständig dürfte jedoch *e* nie geschlossen werden, indem sonst unfehlbar die Verbrennungsgase in die Stube ziehen würden. Das Rauchrohr könnte unterhalb der Klappe *d* ganz offen auslaufen; die seitliche Einströmungsöffnung *c* ist nur zu dem Zweck angebracht, damit aus dem Rohr etwa niederfallender Russ unten sich sammeln kann und nicht in die Stube gelangt. Es ist zweckmässig, das Rohrstück unterhalb der Klappe *d* getrennt für sich, zum Hineinschieben in den oberen Theil herzustellen, um die Luftöffnung *c* nach einer gewünschten Richtung drehen zu können; würde sie unmittelbar vor die Wand zu stehen kommen, so würde die Luft nicht reichlich genug einströmen. Das Rauchrohr eines Ofens wird häufig selbst sehr heiss und vergrössert dadurch die Heizfläche eines Ofens. Bei Ingangsetzung der

eben beschriebenen Regulirklappe vermindert sich diese Wirkung, da die einströmende Luft die Verbrennungsgase abkühlt. Hat jedoch das Rohr eine auf- und absteigende, umgebogene Form, welche sich bei Einmündung in ein russisches Kamin anwenden lässt und bei uns häufig vorgefunden wird, so lässt sich die Heizwirkung des Rohrs vollständig ausnutzen, indem man die Regulirklappe gerade vor der Einmündung in das Kamin anbringt. Der Nutzen der beschriebenen Regulirvorrichtung in gesundheitlicher wie ökonomischer Beziehung, mit besonderer Rücksicht auf ihre einfache Bedienung und leichte billige Herstellung, erscheint so bedeutend, dass sie zu allgemeiner Anwendung empfohlen werden kann und in Zukunft an keinem Ofen mehr fehlen sollte.

Die rauchverbrennende Feuerung von Oberingenieur Zeh in Wien ist nach dem österreich. Bericht über die Pariser Ausstellung¹⁾ nach den heutzutage anerkannt besten Grundsätzen angelegt. Sie enthält einen beweglichen Rost, dessen Neigung gegen die Feuerbrücke zu bedeutend geringer ist, als der Abrutschungswinkel der Kleinkohle, für welche er sich besonders eignet. Die Roststäbe liegen nach der Quere (bei neueren Konstruktionen auch wieder, wie gewöhnlich, nach der Länge), wodurch ihre Längendimension kleiner ausfällt und werden in einer dazu normalen Richtung bewegt. Diese Bewegung geschieht auf zweierlei Weise: entweder erhalten nur die Längensbarren, auf welchen die Roststäbe aufliegen, eine hin- und hergehende Bewegung, oder es wird den Roststäben selbst eine kleine hin- und hergehende Drehbewegung ertheilt, während ihr Auflager fest und unbeweglich bleibt. In beiden Fällen kann diese Bewegung von der Dampfmaschine aus mittelst einer Herzscheibe bei kleinerer oder grösserer zu variirender Uebersetzung, oder auch, was wohl weniger zu empfehlen, durch den Heizer selbst mittelst eines Handhebels geschehen. Es ist übrigens Vorsorge getroffen, die Bewegungswiderstände nach Thunlichkeit herabzumindern, indem namentlich die beweglichen Stützen und Längsbarren auf Schneiden gelagert sind; diese letzteren sind auch, um sie vor Erhitzung zu wahren, ziemlich tief unterhalb der Roststäbe angebracht. — Die Beschickung des Rostes geschieht durch einen, ganz vorne am Apparat angebrachten Kohlenbehälter mit zum Verändern eingerichteter Zuführungsspalte, nach Maassgabe der gewünschten Höhe der Brennstoffschichte, in regelmässiger und stetiger Weise. Es ist bei dem Zeh'schen Apparat Bedingung, dass mit bedeutend verkleinertem Brennstoff, oder mit Kleinkohle geheizt wird, welche dann auch durch jene oben be-

1) Oesterreich. Ausstell. - Bericht. Wien 1868 Lieferung 6 p. 53 (im Auszuge Deutsche Industriezeit. 1868 p. 146).

sprochene Bewegung der Roststäbe continuirlich weiter geschoben wird. Die sich bildende Schlacke wird in einer, an die tiefste Stelle des Rostes sich anschliessenden Schlackenammer aufgefangen. — Von den beiden Seiten des Rostes erhebt sich wie gewöhnlich das Mauerwerk des Heizraumes, der nach oben zu mit einem starken Gewölbe und einer dicken Aschenschicht umgeben ist, und dem Grundsatz folgt, dass die aus dem Brennmaterial sich entwickelnde Flamme und die Heizgase nicht zu früh die kühleren Wände des Kessels treffen sollen. Die von Seite des niederösterreichischen Gewerbevereins im J. 1865 abgeführten Versuche zur Bestimmung der Heizkraft der österreichischen Kohlen haben auch zu sehr befriedigenden Resultaten über den in Rede stehenden Zeh'schen Apparat, dessen man sich hierbei bediente und der auch in Paris ausgestellt war, geführt. Es zeigte sich hierbei, dass an den höchsten Stellen des Rostes wenig Asche und fast nur Kohle, welche dann noch einmal auf den Beschickungsbehälter, beziehungsweise Rost, aufgegeben wurde, an den niedersten Punkten des Rostes bloß Asche durchfiel. Die grösste Hitze fand oberhalb der Mitte des Rostes statt, wo keine Kohle durchging, und es erfolgte thatsächlich eine rauchlose und vollkommene Verbrennung des Brennstoffes. Weitere Versuche mit diesem Heizapparat zu anderen Zwecken, entsprechende Abänderungen, namentlich bei Locomotiven, welchen seine rauchverzehrende Eigenschaft sehr zu statten käme, sind zur Zeit noch im Zug.

Ch. Seidel¹⁾, (Emaillofenfabrik in Dresden), hat neuerdings einen Regulirkaminofen construiert (Patent in Sachsen), dessen Haupteigenthümlichkeit darin liegt, dass das offene Kaminfeuer nicht wie bisher unmittelbar in den Schornstein, sondern vielmehr durch alle Züge des Ofens geleitet wird, um diesen gleichzeitig mit zu heizen. Als Vortheile dieses Ofens werden folgende hervorgehoben: 1. schnelles Heizen, weil das angenehme Kaminfeuer seine Wärme unmittelbar dem Zimmer abgiebt; 2. dauerndes Heizen, weil die hermetisch schliessenden Kaminthüren jeden Luftzug absperrn, so dass der Ofen namentlich während der Nacht nicht abkühlen kann; 3. leichtes Reguliren der Heizung selbst durch beliebiges Oeffnen oder Schliessen der beiden Ofenflügelthüren mit verstellbarer Rosette; 4. vorzügliche Ventilation des Zimmers, indem die schwerere verdorbene Luft durch das Kaminfeuer in den Schornstein abgeleitet wird; 5. Erwärmung der kalten Luft, welche durch ein Gitter in der Nähe des Fussbodens ein- und durch eine Oeffnung im obersten Theil des Ofens erwärmt wieder ausströmt. Am besten heizt man mit nussgrossen Gaskoks, welcher weder Rauch noch Russ verursacht und dabei sehr billige Feuerung

1) Ch. Seidel, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 178.

($1\frac{1}{2}$ — 2 Sgr. pro Tag) gewährt. Doch kann auch jedes andere Heizmaterial verwendet werden. Diese neue Konstruktion soll ausserdem den Ofen ganz vortrefflich conserviren; nach 2 jähriger Probeheizung war äusserlich wie innerlich nicht die mindeste Veränderung wahrzunehmen. Der Ofen wird von der oben genannten Fabrik in verschiedenartiger Ausführung geliefert.

Eine Abänderung in der schon oft vorgeschlagenen Anwendung des Dampfes zur Rauchverbrennung liess sich C. Sadler¹⁾ Chiddingfold (Surrey) in England patentiren. Anstatt nämlich den Dampf direct in die Flamme zu leiten, bringt er unter dem Rost, in Entfernung von einigen Centimetern, eine Dampfschlange an, welche an ihrer obern, den Zwischenräumen des Rostes gegenüberliegenden Seite eine bedeutende Anzahl kleiner Löcher hat, und leitet dadurch entweder directen oder Abgangsdampf in das Feuer. So soll sowohl die Bildung von Rauch, als das Verbrennen des Eisens gehindert werden, so dass also auch die Roststäbe dadurch länger brauchbar blieben.

Es wird vielfach die Ansicht ausgesprochen, dass die Luft in Räumen, welche durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden, zu trocken und daher gesundheitsschädlich sei. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, stellte Bolley²⁾ eine Reihe von Versuchen über den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Gebäuden, welche durch Luftheizungen nach dem System Staib-Weibel in Genf erwärmt wurden. Dabei ergaben sich nun keine oder doch nur höchst unbedeutende Verschiedenheiten in dem Feuchtigkeitszustande der äussern Luft oder der in einem mit Kachelofen geheizten Zimmer mit der Luft in einem durch Luftheizung erwärmten Raume. Die Gründe, aus denen man letzterer eine grössere Trockenheit zuschreibt, sind darin zu suchen, dass man erstens oft nicht beachtet, dass die in die Zimmer einströmende Luft zeitweise eine viel höhere Temperatur besitzt, als gewöhnlich diejenige von Zimmern mit Kachelöfen ist; die Differenz zwischen der vorhandenen Feuchtigkeit und derjenigen, welche der Temperatur entsprechend in der Luft enthalten sein könnte, ist dann grösser und die Luft muss also in den Athmungswerkzeugen das Gefühl der Trockenheit hervorbringen. Zweitens werden bei unvollkommener Regulirung der Klappen der warmen Canäle nicht selten sehr schnell sich bewegende Luftströme in die Räume geführt und dadurch Staubtheilchen aufgewirbelt, die

1) C. Sadler, Deutsche Industriezeit. 1868 p. 358.

2) P. Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschrift 1868 p. 71; Dingl. Journ. CLXXXVIII p. 392; Journ. f. prakt. Chemie CIII p. 496; Deutsche Industriezeitung 1868 p. 366; Polyt. Centralbl. 1868 p. 1036.

beim Einathmen der Luft einen gewissen Reiz, dem Gefühle der Trockenheit ähnlich, hervorbringen. Beide Uebelstände können aber bei aufmerksamer Bedienung vollständig vermieden werden.

E. Voit¹⁾ (in München) hat eine Abhandlung über Zimmerheizung publicirt, die insbesondere in Bezug auf Vergleichung von Central- und Ofenheizungen interessante Gesichtspunkte darbietet.

Benutzung der Sonnenwärme zu Heizungszwecken. Dass wir in den Steinkohlen, welche in unserer Zeit in so grossartigem Maassstab zum Ersatz der Arbeitsleistungen von Menschen und Thieren verwendet werden, nichts anderes verwerthen, als das seit Jahrtausenden aufgespeicherte Arbeitsvermögen des Sonnenlichtes, ist ein schon oft von den Meistern auf dem Gebiete der mechanischen Wärmetheorie, R. Clausius, Helmholtz, Kirchhoff, Mayer, John Tyndall u. A. ausgesprochener Gedanke und oft genug hat man auch daran gedacht, ob es nicht möglich sei, anstatt dieser abgelagerten Sonnenstrahlen direct die unermessliche Arbeitskraft zu benutzen, welche die Sonne tagtäglich über die Erde ausstreut. Die ersten Versuche in dieser Richtung hat bereits das Alterthum angestellt und vor wenigen Jahren noch soll ein französischer Officier in Algier eine Pumpe gebaut haben — ob und wie lange sie in Betrieb gewesen ist, darüber schweigt die Geschichte, — in welcher die Sonnenstrahlen direct Wasser heben sollten. Der Apparat bestand in einem hohlen Eisenblechbehälter, der oben geschwärzt war, um die Sonnenstrahlen zu absorbiren, und in dessen Untertheil die Saug- und Druckröhren mündeten; wurde die Luft im Obertheil des Behälters durch die Sonnenwärme ausgedehnt, so sollte Wasser angesaugt und bei der Zusammenziehung der Luft in Folge von Abkühlung sollte Wasser emporgedrückt werden. Die abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung der Luft sollte dadurch bewirkt werden, dass der geschwärzte Obertheil des Apparats auf irgend eine Weise möglichst abwechselnd einmal den Sonnenstrahlen ausgesetzt und dann verdeckt wurde. Auch Jeannel²⁾ und C. Güntner³⁾ haben sich noch vor einigen Jahren mit diesem Gegenstande beschäftigt. Letzterer bemerkte ganz richtig, dass sphärische Brennspiegel und Brennlin sen zur massenhaften Concentration der Sonnenstrahlen offenbar ganz untauglich sind. Wollte man die innere Mantelfläche eines geraden Kegels verwenden, welcher alle der Achse parallel einfallende Strahlen in die Achse wirft, so würde sich ein sehr complicirter Mechanismus nöthig machen, um einen solchen Reflector dem jeweiligen Sonnen-

1) E. Voit, Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1868 p. 15, 79.

2) Jahresbericht 1866 p. 730.

3) Jahresbericht 1864 p. 729.

stande entsprechend zu drehen, ebenso würden parabolische Cylinderflächen, ausser in den Aequatorialgegenden, eine Drehung nöthig machen. Am zweckmässigsten erscheint noch eine gewöhnliche Cylinderfläche, sobald die Heizröhren, welche die Wärme aufnehmen, beweglich sind und eine langsame Drehung um die Achse des Cylinders annehmen können. Jedenfalls sind die „Sonnenmaschinen“ nirgends über den Versuch hinausgekommen, so lockend auch die auf verschiedene Versuche basirte Angabe erscheint, dass die Wärme, welche täglich von der Sonne zur Erde gelangt, der Heizfähigkeit von 5 Billionen Centnern Steinkohlen entspreche. In neuester Zeit tritt nun aber ein Mann, den man auf alle Fälle nicht ohne Weiteres als einen unpraktischen Schwärmer bezeichnen kann, mit der Behauptung auf, er habe das grosse Problem gelöst, das Sonnenlicht direct zur Ausübung mechanischer Arbeit zu verwenden ¹⁾. Dieser Mann ist kein anderer als der Capitain Ericson, der Erfinder der calorischen Maschine, der Erbauer des ersten „Monitor“. Als geborner Schwede hat Ericson die erste Mittheilung über seine Erfindung an die schwedische Universität Lund gerichtet, nur schade, dass er, aus Mangel an Raum, wie er sagt, alle und jede Angabe über die Construction seiner Maschine zurückhält. Er beschränkt sich auf die Berechnung des Leistungsvermögens, welche das concentrirte, auf eine bestimmte Fläche auffallende Sonnenlicht abgeben könne; er habe gefunden, dass das concentrirte Sonnenlicht auf 100 Quadratfuss mehr als genügend sei, um 1 Pferdekraft zu leisten; auf einer schwedischen Quadratmeile könne man daher, wenn man die Hälfte für Gebäude, Strassen etc. abrechne, 6,480,000 Pferdekraft erhalten, gewiss mehr, als der unbescheidenste Fabrikant nur wünschen kann. Ob aber der Fabrikant, der seine Fabrik mit „Sonnenmaschinen“ betreibt, seine Maschinen nur bei heiterm Sonnenlicht gehen lassen kann, oder ob die Sonnenwärme an schönen Tagen zur Reserve für schlechtes Wetter in Magazine verpackt wird, darüber theilt Ericson leider nichts mit. Die einzige thatsächliche Angabe, die sich in dem Berichte noch findet, ist die, dass Ericson bereits drei Sonnenmaschinen in Betrieb habe, von denen die eine Dampf für eine Dampfmaschine, die anderen beiden erhitzte Luft für calorische Maschinen liefern. Käme eine solche Mittheilung, wie die erwähnte, von einer im Gebiet der Mechanik weniger hervorragenden Persönlichkeit als Ericson, so würde man sie einfach mit Stillschweigen übergehen können; so aber darf wohl wenigstens kurz darauf hingewiesen werden, in der Erwartung, dass Ericson, wenn auch keinen Apparat, um die 6,480,000 Pferdekraft pro schwedische Quadratmeile nutzbar zu

1) Deutsche Industriezeit. 1868 p. 477.

machen, so doch wenigstens irgend einen sinnreichen, vielleicht auch unter gewissen Verhältnissen recht brauchbaren Mechanismus zur Verwerthung der Sonnenwärme construirt habe.

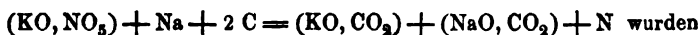
Zündrequisiten.

H. Fleck¹⁾ hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Verwendbarkeit des Natriums bei der Herstellung von Zündrequisiten, deren Ergebnisse er in einer längeren Abhandlung „über das Natrium in seiner Bedeutung für das Zündrequisitenwesen“ niedergelegt. Wir theilen Fleck's im hohen Grade beachtenswerthe Arbeit auszugsweise mit. In dem elektrischen und später Döbereiner'schen Platinfeuerzeuge ist bekanntlich der Wasserstoff zum erstenmale als Zündmittel angewendet worden; indess liess der Mangel an Tragbarkeit, und an sich immer gleichbleibender Sicherheit der ersteren, beide Erfindungen mit der Einführung der Frictionsfeuerzeuge, resp. Phosphorzündhölzchen, aus dem Verkehre verschwinden; und doch liegt in dem Wasserstofffeuerzeug der Keim zu einer Reformation im Zündrequisitenwesen, dessen Wiederbelebung gelingt, sobald das Feuerzeug, auf den kleinsten Raum reducirt, die Sicherheit der Frictionsfeuerzeuge mit deren Einfachheit in der Handhabung verbindet. Hierzu bot dem Verf. das Natrium, dessen wasserzersetzende Eigenschaften längst bekannt sind, und die zu seiner Conservirung in der Neuzeit als Beleuchtungsmittel von Bedeutung gewordenen Hydrocarbure (Paraffin, Paraffinöl, Petroleum, Benzin u. a. m.) den Schlüssel, und eine lange Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche setzte den Verf. nun in den Stand, „der Praxis in Folgendem die Mittel an die Hand zu geben, ein neues, einfaches, sicheres und giftfreies Zündrequisit an Stelle der Phosphorzündhölzer zu beschaffen.“

Das Natrium nimmt in Folge seiner Weichheit und Leichtschmelzbarkeit einen hohen Grad feiner Vertheilung beim Verreiben mit härteren Pulvermassen an und hierbei an Entzündlichkeit so bedeutend zu, dass explosive Zündgemische, welchen dieses Metall beigemischt wird, mit Wasser befeuchtet, sich schnell und mit ihrer vollen Wirksamkeit entzünden. Als ein solches wurde zunächst Schiesspulver angewendet, dessen Schwefelgehalt jedoch, wie zu erwarten stand, das Natrium beanspruchte und dessen Entzündlichkeit durch Wasser aufhob. Dieselbe kam aber zur vollen Geltung, sobald das Natrium, als

1) H. Fleck, Dingl. Journ. CXG p. 306; Polyt. Notizbl. 1869 p. 2; Polyt. Centralbl. 1868 p. 121; Deutsche Industriezeitung 1869 p. 4.

Ersatzmittel des Schwefels, der Mischung von Salpeter und Kohle zugefügt wurde. Nach der Formel:

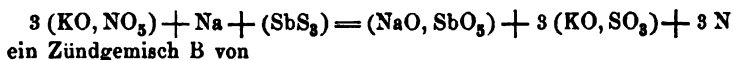


$$8\frac{1}{2} \text{ Grammen Salpeter} = 73,91 \text{ Proc.}$$

$$2 \quad \text{Natrium} = 17,39 \quad "$$

$$1 \quad \text{Kohlenpulver} = 8,70 \quad "$$

gemischt und hierdurch eine Zündmasse A von grauer Farbe erhalten, welche, mit einem feuchten Glasstab berührt, sich dem Schiesspulver ähnlich schnell und sicher entzündete und diese Entzündung auf andere explosive Gemische, wie zu erwarten stand, übertrug. Zu diesem Zwecke wurden einseitig in eine Spitze ausgezogene Glasröhren von 6 Centimeter Länge dargestellt, in dieselben zuerst einige Körner obiger Zündmasse und hierauf Schiesspulver gefüllt, und der oben offene Theil der Röhre mit einem Kork geschlossen. Wurde nun die untere feine Spitze, in welcher sich die Zündmasse befand, durch Abbrechen geöffnet und das Glasrohr dann in Wasser geworfen, so explodirte das Pulver in letzterem, durch die Einwirkung des Wassers auf die in der Rohrspitze befindliche Natriummischung, augenblicklich. Durch dieses Resultat wurde zunächst die Möglichkeit constatirt, das Natrium zur Darstellung von durch Wasserzutritt explodirenden Zündgemischen, welche dem Marinewesen jedenfalls nicht ohne Werth erscheinen dürften, zu verwenden. Doch war es nicht möglich, mit obiger Zündmasse Schwefelhölzer oder Paraffin und Petroleum in Lampendocht zu entzünden. Es wurde daher in dieser Mischung die Kohle durch Schwefelantimon ersetzt und nach der Formel:



$$5 \text{ Grammen Natrium} = 4,65 \text{ Proc.}$$

$$66 \quad \text{Salpeter} = 61,39 \quad "$$

$$36,5 \quad \text{Schwefelantimon} = 33,96 \quad "$$

dargestellt, welches, wie die procentische Zusammensetzung ergibt, sich durch geringen Natriumgehalt und daher auch durch grössere Billigkeit als das vorige charakterisirte, und ausserdem allen Anforderungen, die man an eine Zündmasse von dieser Zusammensetzung machen kann, genügte, sobald die Conservirung des Natriums gesichert und andererseits die Möglichkeit geboten war, der Zündmasse plastische Form bei unveränderter Wirksamkeit zu ertheilen.

Die Lösung dieser beiden Aufgaben bot, zumal die der letzteren, grosse Schwierigkeiten und wurde die Veranlassung zu einer grossen Anzahl von Versuchen, aus deren Resultaten sich bis jetzt folgendes Verfahren herausgeleitet hat.

Das Paraffin ist, wie R. Wagner¹⁾ in Würzburg gezeigt hat, das vorzüglichste Conservierungsmittel des Natriums, und bietet aus diesem Grunde bei der Bereitung obiger Zündmassen grosse Vortheile, zumal sich das Wägen und Pulvern des Metalles unter Paraffin sehr gut ausführen lässt. Zu letzterem Behufe schmilzt man Paraffin in einem gut verschliessbaren Glaskolben auf einem Dampf- oder Sandbade, schüttet dann eine genügende Menge Natriumstücke in das Gefäss und erwärmt den offenen Kolben, bis das Metall unter dem Paraffin geschmolzen ist. Sobald sich das Natrium zu grossen, flüssigen Halbkugeln zusammengeballt hat, entfernt man den Kolben, verkorkt ihn gut und schüttelt ihn 5—10 Minuten lang gleichmässig und heftig, damit sich das Metall in erstarrter Form als ein feinkörniges, silberglänzendes Pulver im Paraffin abscheidet. Will man dann den Inhalt des Kolbens ausfüllen, so dreht man ihn mit dem Halse nach unten, lässt das Natriumpulver darin sich absetzen, öffnet dann den Kork, und das Natrium, von dem darüber stehenden, noch flüssigen Paraffin herausgedrückt, ergiesst sich aus dem Kolbenhalse schnell und vollständig in ein untergestelltes Gefäss.

Bei jedesmaligem Gebrauch des Natriumpulvers wird das Paraffin, in welchem es lagert, geschmolzen und das Metallpulver durch einen Löffel unter Abgiessen des Paraffins daraus entfernt. — Dem von Paraffin möglichst befreiten Metallpulver hängen noch 30—35 Gewichtsprocente des ersteren an. Letzterer Paraffingehalt bildet ein die Entzündlichkeit in keiner Weise beeinträchtigendes Conservierungsmittel des Metalles in der Zündmasse und kommt bei der Abwägung des Natriums insoweit in Rechnung, dass man z. B. bei Zündmasse B nicht 5 Gramme, sondern 6,6 Gramme des mit Paraffin befeuchteten Metalles verwendet.

Eine weitere Bedingung für die Haltbarkeit der Zündmasse ist, dass alle hierzu verwendeten Stoffe *gut ausgetrocknet* (!) in Pulverform gebracht, mit Petroleum verrieben werden, um hierdurch die anhängenden Lufttheilchen von der Oberfläche der Substanzen zu verdrängen. Zu diesem Zwecke wird zunächst der Salpeter in einem Metallmörser mit Petroleum befeuchtet und diesem das abgewogene Natrium zugesetzt. Gleichzeitig wird die abgewogene Kohle für Zündmasse A oder das abgewogene Schwefelantimon für Zündmasse B in einem Steinmörser mit Petroleum verrieben, so dass es schwach zusammenballt. Währendem erfolgt die innige Mischung des Natriums mit Salpeter im Metallmörser durch starkes anhaltendes Reiben, so dass das Gemisch endlich eine röthlich graue Farbe angenommen hat, und in demselben mit blossen Augen keine Metallkörnchen wahrgenommen werden können. Ein zeit-

1) Jahresbericht 1867 p. 6.

weiliger, tropfenweiser Petroleumzusatz erscheint vortheilhaft bei dieser Arbeit. Ist dieselbe beendet, so giebt man das befeuchtete Kohlenpulver oder Schwefelantimon zu, mischt gut durcheinander und bringt das Gemisch in gut verschliessbare Gefässe (Gläser mit Korkstöpseln). Es ist selbstverständlich, dass während dieser Arbeit der Zutritt der geringsten Menge Feuchtigkeit, schon das Berühren der Zündmasse mit dem blossen Finger vermieden werden muss, weshalb der Gebrauch von Handschuhen während der Mischung und Füllung zu empfehlen ist. In dieser Pulverform besitzen die Zündmassen den höchsten Grad von Entzündlichkeit durch befeuchtete Körper oder Wassertropfen, und übertragen dieselbe auf gut ausgetrocknete Zündgemische, sowie Zündmasse B auf Kerzen, Lampen und Schwefelhölzer. Die Schwierigkeit indess, solche Pulver in der Zündrequisitenfabrikation zur Verwerthung zu bringen, machte es nöthig, sie in eine schnell trocknende Teigform überzuführen. Hierzu fand der Verf. das geeignetste Bindemittel in durch Petroleumäther aufgeschwellem Kautschuk. Um dasselbe herzustellen, wird Speckgummi, bei 110° C. zwölf Stunden getrocknet, mit der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge Petroleumäther in einem weithalsigen Gefäss übergossen, letzteres gut verkorkt und das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit ist das Gummi so weich und sehnig geworden, dass es sich mit Leichtigkeit den Zündmassen zumischen lässt, um diesen eine Teigform zu verleihen, in welcher sie, ohne an Entzündlichkeit einzubüssen, das Aufstreichen auf Papierflächen, Holz u. s. w. sehr gut gestatten.

Nach Auffindung dieses Bindemittels wurden nun Versuche zur Darstellung von Feuerzeugen gemacht, welche hier mitgetheilt werden sollen, um den Fabrikanten, welchen in Benutzung praktischer Winke mehr Erfahrung und leichtere Erlangung mechanischer Vortheile zur Seite stehen, einzelne Anhaltspunkte zu bieten.

α) Die erste Idee, welche den Verf. bei der Anfertigung eines Feuerzeuges leitete, war: die Beseitigung jeder anderen Thätigkeit beim Gebrauch, als sie das Oeffnen desselben beansprucht. Verf. liess sich daher eine in der Mitte durch Federdruck aufspringende hohle Messingkapsel anfertigen, deren unterer Theil mit feuchtem Asbest gefüllt war, während in dem oberen Deckel 2 durch einen Federschieber mit runder Oeffnung getrennte Räume sich befanden, deren oberster, durch den Schieber von dem unteren abgeschlossen, die mit Zündmassenpulver conspergirten Zündpillen enthielt, von welchen eine beim Oeffnen des Feuerzeuges, wobei der Schieber ebenfalls den oberen Raum öffnete, in den unteren Theil des Deckels und aus diesem durch eine runde Oeffnung auf den feuchten Asbest der unteren offenen Hälfte des Feuerzeuges fiel und sich auf dieser entzündete. Die hierzu angefertigten Zündpillen bestanden zunächst aus einer Teigmasse, welche

durch Mischen von ausgeglühter Schlämmkreide mit Kautschukteig (s. oben) angefertigt und dann in ein Gemisch getaucht war, welches aus 3 Th. chlorsaurem Kali und 1 Th. Goldschwefel angefertigt und mit Kautschukteig angerieben war. Diese noch feuchten Pillen gelangten hierauf in ein Gefäss, in welchem sie mit der pulverigen Zündmischung B geschüttelt wurden und damit bestäubt in die obere Kapsel des Feuerzeuges gelangten, welche nahezu 100 solcher ungefähr 2 Millimeter im Durchmesser haltender Kügelchen fasste. Wurde nun das Feuerzeug geöffnet, so fiel aus dem Deckel sofort eine Zündpille auf den feuchten Asbest, auf welchem sich zuerst die Natriumzündmasse, dann die darunter befindliche goldschwefelhaltige und von hier aus der Kautschuk des Kornes entzündete. Das Feuerzeug überraschte in seiner Verwendung Jeden, der es beobachtete, und wäre es möglich gewesen durch den im Deckel angebrachten Federschieber einen luftdichten Verschluss herzustellen, so würde diese Form, durch grösste Einfachheit im Gebrauch charakterisirt, als vorzüglich zu betrachten gewesen sein, wenn auch derselben der Uebelstand anhing, dass mit der brennenden Zündpille die Anzündung einer Kerze oder Lampe nur auf Umwegen zu bewerkstelligen war.

β) Eine zweite Verwendung der Zündmasse bot sich in der Darstellung von *Amorces*, welche durch eine feuchte Nadel angestochen, sich an dieser entzündeten und abbrannten. Es wurden Papierblättchen, gut ausgetrocknet, mit dem Gemisch von chlorsaurem Kali und Goldschwefel mit Kautschukteig überstrichen, sodann einige Körnchen plastische Zündmasse B zwischen beide gelegt, dieselben dann zusammengedrückt und in einem schwach erwärmten Raume sich selbst überlassen. Die Amorces entzündeten sich mittelst einer feuchten Nadel, deren Spitze ein Ohr trägt, in welchem die Feuchtigkeit hängen bleibt, sehr sicher und bieten grosse Vortheile im Gebrauch. Ihre Haltbarkeit war vorzüglich. Bei ihrer Verwendung muss dafür Sorge getragen sein, dass die Nadel nicht mehr als eines aufnehmen kann und die anderen nicht mit entzündet werden.

γ) Die dritte von dem Verf. versuchte Form glich den in den Knallbonbons angebrachten Vorrichtungen, bei welchen durch das Ziehen zweier mit Knallquecksilber verbundener Papierstreifen die Explosion erfolgt. Zu diesem Zwecke wurden zwei Streifen festes Papier an ihren Enden, das eine mit plastischer Zündmasse mit Papier überkleidet, das andere mit einigen Körnern nassem Sand überzogen, und dieselben so übereinander gelegt, geklebt, dass der feuchte Sand des einen Papierstreifens einen Viertelzoll hinter der Zündmasse zu liegen kam. Zieht man beide Streifen dann auseinander, so streicht der feuchte Sand über die Zündmasse und bedingt deren Entzündung. Die Conservirung der letzteren erfolgt durch Kautschukteig, mit welchem

die Papierstreifen oberhalb getränkt sind. Diese sehr einfachen Feuerzeuge wirken sehr gut und sicher, und sind völlig gefahrlos im Transport und während der Aufbewahrung. Ihre Haltbarkeit und dauernde Branchbarkeit ist abhängig von der vollständigen Isolirung des feuchten Sandes und der naheliegenden Zündmasse.

Die hier beschriebenen Beispiele werden genügen, die Vielseitigkeit der Form, in welcher die Natriumzündmassen Anwendung erfahren können, zu constatiren und berechtigen zu der Hoffnung, dass in letzteren die Beseitigung der für die Fabrikanten, Arbeiter und Consumenten gleich gefährvollen Phosphorzündhölzer angebahnt und vielleicht gesichert ist.

Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass ausser in dieser Richtung die Natriumzündmassen auch an Stelle des elektrischen Funkens bei Sprengarbeiten unter und über dem Wasser Verwendung finden werden. (Das Kalium in Combination mit Petroleum wurde bereits im Jahre 1854 — so viel uns erinnerlich, bei der Belagerung von Sebastopol — von Seite der Engländer zur Entzündung der Schiffe und Torpedo's benutzt. D. Red.) In dieser Beziehung macht der Verf. noch auf folgende Details aufmerksam: Die Natriumzündmasse hält sich an der Luft nicht; sie wird daher zu Sprengarbeiten in kleinen Glasröhren oder anderen Glasgefässen reservirt, deren Oeffnungen am besten durch geschmolzenes und in der Oeffnung erstarrtes unterschwefligsaures Natron, geschlossen sind. Bringt man ein in dieser Weise geschlossenes Glasgefäss unter Wasser, so wird letzteres zunächst auf das Salz lösend und hierauf auf das Zündgemisch explodirend wirken; je nach der Dicke der Salzschrift, welche den Verschluss bildet, erfolgt die Entzündung nach 5—15 Minuten des Einsenkens im Wasser. Ein hierauf bezüglicher Versuch wurde in der Weise angestellt, dass eine kleine Glasflasche mit Schiesspulver gefüllt mit einem Kork verschlossen wurde, in welcher eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre sass, welche mit Natriumzündmasse gefüllt, an der oberen Spitze mit geschmolzenem Natronsubsulfit geschlossen war. Nach dem Einwerfen des Gefässes in ein Wasserbassin explodirte dasselbe nach 6 Minuten; ein zweiter Versuch, bei welchem die Natronsalzmasse eine 10 Millimeter hohe Schicht bildete, beanspruchte 12 Minuten bis zum Eintritt der Explosion unter Wasser. Selbstverständlich ist die Menge der Sprengpulvermasse und die Grösse des Sprenggeschosses oder Pulvergefässes ohne Einfluss auf die Wirksamkeit der Zündmassen, sofern nur für eine Berührung beider im Momente der Entzündung Sorge getragen ist, und es genügen 10 Milligramme der ersteren in ein Glasröhrchen eingefügt, um Pulverminen jeder Ladung zu entzünden, sofern die Entzündung aus dem Glasrohr die letzteren trifft.

H. Péligot¹⁾ schildert die Zündrequisitenindustrie, wie sie im Jahre 1867 auf der Pariser Ausstellung aufgetreten ist. Bemerkenswerth sind die von Bagge erfundenen und von Ferd. Körner u. Co. in Gothenburg in Schweden in den Handel gebrachten Zündhölzer, die keine Spur von Phosphor, weder gewöhnlichen noch amorphen, und zwar weder in der Zündmasse, noch in der Reibfläche enthalten sollen.

Um Zündhölzchen wasserdicht zu machen, soll man²⁾ die Zündhölzchen, nachdem sie auf gewöhnliche Weise gebraucht worden sind, noch in glycerinhaltes Collodium (100 Collodium und 2 Glycerin) tauchen. Indem dasselbe einen Ueberzug auf der phosphorhaltigen Zündmasse bildet, schützt es dadurch die Hölzchen vor dem Nasswerden.

Als phosphorfreye Zündmasse liess sich Herrmann³⁾ in Nieder-Lahnstein (Nassau) eine Mischung von unterschwefligsaurem Bleioxvd mit leicht Sauerstoff abgebenden Körpern⁴⁾ in England auf den Namen Palmer in Bow patentiren.

Für die Zukunftstechnologie der Zündrequisiten ist vielleicht nach R. Böttger⁵⁾ der Umstand beachtenswerth, dass ein Gemenge von 8 Th. Thalliumtritoxvd und 1 Th. Dreifach-Schwefelantimon durch Reiben sich entzündet. Man würde mit solcher Masse überzogene Hölzchen Thallium-Zündhölzchen zu nennen haben.

L i t e r a t u r.

Heinrich Wagner (technischer Director in Pfungstadt in Hessen), die Feuerzeugfabrikation. Mit 6 Tafeln. Weimar 1869. B. Fr. Voigt.

In dem vorliegenden Buche giebt der Verf. eine Schilderung des damaligen Standes der Fabrikation der Zündrequisiten, die eben so sehr den Bedürfnissen des Praktikers wie den des Theoretikers, der sich nur im Allgemeinen über die Verhältnisse der betreffenden Industriezweige unterrichten will, Rechnung trägt. Das Buch, dem wir gern das Prädicat „vorzüglich gut“ ertheilen, sei allen Interessenten warm empfohlen.

1) Rapports du Jury international. Paris 1868 III p. 389—400 (vergl. auch *Bullet. de la soc. d'encouragement* 1868 p. 348).

2) *Deutsche Industriezeit.* 1868 p. 478.

3) *Deutsche Industriezeitung* 1868 p. 508.

4) Vergl. Wiederhold's Arbeiten über den nämlichen Gegenstand *Jahresbericht* 1861 p. 719.

5) *Monit. scientif.* 1868 p. 839.

Nachtrag

über die Schwefelgewinnung aus Sodarückständen nach dem Verfahren von Ludwig Mond¹⁾.

Seit der Abfassung des Berichtes über diesen Gegenstand Seite 177 sind darüber noch mehrere Aufsätze erschienen, namentlich über die Ausführung derselben in England, welche wichtig genug erschienen, um ihrer hier noch besonders im Auszug zu erwähnen.

In England, wo die Sodafabrikation zu so enormer Ausdehnung gelangt ist, dass dieselbe dort jährlich 8 Millionen Centner Salz verarbeitet, hat sich das Verfahren von L. Mond, Chemiker aus Cassel und Schüler von Kolbe und Bunsen, ausschliesslich Eingang verschafft, und wird von den bedeutendsten Fabriken mit dem besten Erfolge ausgebeutet. Unter andern ist dasselbe in den bekannten grossen Fabriken von C. Tennant & Co., J. Hutchinson & Co. und James Muspratt & Sons eingeführt.

Herr Mond hat die Versuche über sein Verfahren bereits im Jahre 1860 auf der unter Leitung des Herrn Dr. Guckelberger stehenden Sodafabrik zu Ringkuhl bei Cassel begonnen. Die eigenthümliche Beschaffenheit (Dichte) der dortigen Rückstände liess aber eine einigermaassen vollständige Oxydation nur in ganz dünnen Schichten zu. Dieselben wurden daher auf Horden der Luft ausgesetzt, und wurde dies Verfahren, welches Herr Mond im Jahre 1861 sich patentiren liess, im Frühjahr 1862 auf Ringkuhl einem Versuch im grössern Maassstab mit gutem Erfolg unterworfen. Nach seiner Uebersiedelung nach England fand Herr Mond jedoch dies Verfahren für die dortigen Verhältnisse viel zu kostspielig, und sah auch sehr bald ein, dass die englischen, sehr porösen Rückstände eine weit einfachere Be-

1) Am 25. April 1869 durch Herrn L. Mond eingesendet. D. Red.

handlung erlaubten. Im Sommer 1863 war er denn auch bereits dahin gelangt, diese Rückstände in denselben Gefässen, in denen sie erzeugt werden, mittelst eines Gebläses zu oxydiren, und auf diese Weise jeden Transport derselben und jede Manipulation vollständig zu vermeiden. Hierdurch wurden die Arbeitslöhne und auch die zur Ausführung des Verfahrens nöthige Zeit und die dazu erforderlichen Apparate auf ein Minimum reducirt und die Wiedergewinnung des Schwefels im grössten Maassstabe eben so leicht ausführbar, als höchst rentabel gemacht. Diese Methode, im September 1863 patentirt, wurde noch in demselben Jahre in der Fabrik von J. Hutchinson & Co. in Widnes zur Verarbeitung von 400 Ctr. Rückstand angewandt. Durch den frühen Tod des Herrn Hutchinson, der sich sehr für die Sache interessirt hatte, wurde die fabrikmässige Ausführung des Verfahrens dort jedoch um mehrere Jahre verzögert, und kam dasselbe zuerst im Herbst, 1864 in der Fabrik von Smits & de Wolff in Utrecht ¹⁾, welche Herr Mond in der Zwischenzeit ganz neu aufgebaut hatte, in vollen und regelmässigen Betrieb. Die Abscheidung des Schwefels aus den Laugen nahm Herr Mond im Anfang auf dieselbe Weise vor, wie sie noch heute in Aussig und mehreren andern deutschen Fabriken ausgeführt wird, und findet sich diese Methode in seinem genannten Patente ausführlich beschrieben. Die Bildung bedeutender Mengen Gyps, welcher den Schwefel verunreinigte, war jedoch die Veranlassung zur Substituierung eines besseren Verfahrens. Die Lauge und die Säure werden gleichzeitig in äquivalenten Verhältnissen in eine hölzerne Kufe gegeben und die in der Kufe befindliche Flüssigkeit mittelst Dampf auf 65° C. erhalten. Das Verhältniss von Lauge und Säure kann leicht nach der Farbe dieser Flüssigkeit genau regulirt werden. Auf diese Weise wird ein Niederschlag von fast chemisch reinem Schwefel erhalten, welcher bei 100° getrocknet, die Schwefelblumen für viele Zwecke, namentlich zum Behandeln der Reben gegen Traubenkrankheit, vortheilhaft ersetzen kann. Die grossen Quantitäten Schwefel, welche nach diesem Verfahren in England gewonnen werden, werden jedoch grösstentheils in gusseisernen Pfannen niedergeschmolzen, und in Blöcken in den Handel gebracht. Das auf diese Weise erhaltene Produkt enthält nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ Proc. Unreinigkeiten und wird ohne alle Mühe zum Preis von 7 $\frac{1}{2}$ Pfd. Sterl. per Tonne in grossen Massen abgesetzt.

Neuerdings hat Herr Mond vorgeschlagen, den Sodarückstand, nachdem derselbe entschwefelt ist, zum theilweisen Ersatz des Kalksteins in der Fabrikation der Rohsoda zu verwenden.

Eine Mischung von $1\frac{3}{4}$ Ctr. Kalkstein und $2\frac{1}{2}$ Ctr. nassen ent-

1) Jahresbericht 1867 p. 160.

schwefelten Rückstandes auf 3 Ctr. Sulfat hat ein Produkt ergeben, welches im Durchschnitt auf 100 Rohsoda enthielt NaO in Form von NaO , CO_2 , u. $\text{NaO, HO} = 24,3$ $\text{NaS} = 0,70$ NaO, SO_2 1,19. Herr Mond hofft mit etwas mehr Erfahrung dies Resultat noch verbessern zu können, und auf diese Weise nicht nur einen grossen Theil des Rückstands ganz zu beseitigen und etwa die Hälfte des angewandten Kalksteins zu ersparen, sondern auch die Schwefelausbeute wesentlich zu erhöhen. Der in den Rückständen enthaltene schweflige- und schwefelsaure Kalk wird beim Sodaschmelzen wieder zu Schwefelcalcium reducirt und von Neuem der Oxydation unterworfen.

Register.

- Aetzbaryt 314.
Aetzen von Glas 389.
Aetznatron 3, 204.
Aetzstrontian 201.
Alaun 314.
Alaunstein 314.
Aldehydgrün 648.
Alizarin 621, 626.
Alkohol 573.
Alkoholgährung 562.
Alkoholmessapparat 576.
Alkoholometer 574.
Aluminium 7.
Aluminiumbronze 7, 124.
Aluminiumglocken 7.
Aluminiumlegirungen 7.
Amalgamation 154.
Amalgamiren des Eisens 40.
Ammoniak 269.
Ammoniak als Antichlor 273.
Ammoniak zum Verseifen 273.
Ammoniak, schwefelsaures 269.
Ammoniakwasser 268.
Anilin 631, 642.
Anilinblau 643.
Anilinblauschwefelsäure 644.
Anilinbraun 660.
Anilindruck 673, 676.
Anilinfärberei 673, 676, 677.
Anilinfarben 642.
Anilingelb 649.
Anilingrün 648.
Anilingrau 650.
Anilinliteratur 684.
Anilinprüfung 631.
Anilinroth 642.
Anilinschwarz 650, 673, 675.
Anilinviolett 643.
Annalin 442.
Anthracen 622.
Antichlor 273.
Antiincrustator 600.
Antimon 153.
Antimonproduktion 154.
Arsen 154.
Aurin 657.
Auslaugeapparat 205.
Backpulver 264, 470.
Backöfen 474.
Baryt 314, 491.
Barytglas 369.
Baumwolle 611, 614.
Beleuchtung 718.
Benzoëssäure 339.
Bérardstahl 76.
Bernstein 705.
Bessemerapparate 75.
Bessemerflamme 74, 89.
Bessemern 55, 57, 63, 68, 73.
Bessemer-Roheisen 18.
Bessemerstahl 55.
Bessemerstahl mit Salpeter 88.
Bier 533.
Bierconservation 549.
Bierextract 549.
Bierhefe 519.
Bierproduktion 550.
Bierwürze 543.

- Bittermandelöl 340.
 Blei 148.
 Bleianalysen 103, 148.
 Bleichen 611, 678, 683.
 Bleichen von Holzzeug 691.
 Bleichen von Zuckersaft 481, 499.
 Bleiglas 381.
 Bleioxyd, essigsaurer 332.
 " salpetersaurer 331.
 Bleipräparate 331.
 Bleiweiss 331.
 Bleizucker 332.
Bleu de Paris 643.
 Blutlaugensalz 322.
 Borax 303.
 Boronatrocalcit 303.
 Borsäure 305.
 Branapparat 550.
 Brauerei 533.
 Braunkohle 735.
 Braunkohlentheer 735.
 Braunkohlentheergas 761.
 Braunstein 328.
 Braunsteinregeneration 222, 225.
 Brechmaschine 611.
 Brennapparate 568.
 Brennumaterialien 787.
 Briquetten 800.
 Brom 252, 308.
 Bromkalium 253.
 Bronze 119, 123, 126.
 Bronzefarben 123, 332.
 Bronzegiesserei 119.
 Brot 469.
 Buchweizenmehl 451.
 Butter 593.
 Buttersäure 338.
 Carbonsäure 653.
 Cement 445.
 Cementwasser 117.
 Chamaeleon 327.
 Chathamlicht 753.
 Chemische Industrie 268.
 Chemische Präparate 268.
 Chlor 207.
 Chlorcalcium 250, 252.
 Chlorkalium 278, 287.
 Chlorkalk 207, 210, 213, 216.
 Chlorkalkprüfung 210.
 Chlormagnesium 310.
 Chlorometrie 210.
 Chlorrückstände 192, 195, 222, 224, 225.
 Chlorsaures Kali 245.
 Chlorwasserstoffsäure 205, 225.
 Chromeisenstein 335.
 Chromgrün 333.
 Chromoxyd 335.
 Chrompräparate 333.
 Chromsaures Kali 334.
 Clichirmetall 127.
 Cölestinglas 369.
 Condensation der Salzsäure 226.
 Conservation des Fleisches 584.
 " des Holzes 706.
 " der Milch 592.
 " der Steine 446.
 Conversionssalpeter 288.
 Corallin 659, 660.
 Corallinamid 659.
 Corallin-Lack 659.
 Curcumagelb 631.
 Denaturirtes Salz 274.
 Desinfection 606.
 Destillirapparate 568.
 Dextrin 462, 543.
 Dichloressigsäure 338.
 Diffusion 481.
Dorure pyro-electrique 132.
 Drillot 698.
 Drittel-Silberlegirung 105.
 Drummond's Licht 754.
 Dynamit 354.
 Eisapparate 605.
 Eisconservation 606.
 Eisgeneratoren 606.
 Eisen 10.
 Eisen, galvanisches 141.
 Eisen, verkupfertes 129.
 Eisenanalysen 11.
 Eisenerze 16.
 Eisengewinnung 16.
 Eisengiesserei 69.
 Eisenindustrie, Zukunft derselben 91.
 Eisenmennige 324.
 Eisenpräparate 324.
 Eisenproduktion 93.
 Eisenschlacken 54.
 Eisenvitriol 326.
 Eispapier 694.
 Elektrizität zum Bleichen 481.
 Elektrische Klepsydra 303.
 Elektrischer Zünder 302.
 Elektrisches Licht 745.
 Entsilberung 93, 97, 101, 105.
 Entzinkung 96, 97.
 Erdöl 726.
 Essigbereitung 578.

- Essiggenerator 578.
 Essigsäure 338.
 Extractum Carnis 584, 590.
 Fabrikindustrie, chemische 159.
 Farberei, 621, 666.
 Farbstoffe 621.
 Feingoldschlägerei 110.
 Ferrocyankalium 322.
 Fette Säuren 718.
 Feuerungen 805.
 Firnisse 703.
 Flachs 611.
 Flamme 763.
 Fleisch 584.
 Fleischconservation 584.
 Fleischextract 584, 590.
 Flintglas 370.
 Fluorkalium 671.
 Fluornatrium 199.
 Fluorsilicium 265.
 Flussspath 31.
 Frischprocess 44.
 Fuchsin 642.
 Gährung 518.
 Galvanisches Eisen 141, 143.
 Galvanische Vergoldung 131.
 Galvanische Verkupferung 129.
 Galvanische Versilberung 131.
 Galvanotechnik 106, 117, 129.
 Gasanalyse 779, 780.
 Gasbeleuchtung 757.
 Gasbrenner 783, 785.
 Gasregulator 780.
 Gasuhren 772, 779.
 Gaswasser 268, 273.
 Geranosin 643.
 Gerberei 697.
 Gerbstoffbestimmung 696.
 Gerste 533.
 Gerstenhöfers Ofen 114, 117, 169.
 Gespinnst aus Glas 391.
 Gespinnstfasern 611.
 Gichtstaub 15.
 Glas 366.
 Glasätzen 389.
 Glasfabrikation 366, 374.
 Glasgespinnste 391.
 Glasofen 392.
 Glasur 407.
 Glassprengen 392.
 Glasvergoldung 386, 388.
 Glasversilberung 381.
 Glaubersalz 205, 280, 666.
 Glycerin 341.
 Glycerin zum Weine 523.
 Glycerinseife 359.
 Gold 107.
 Golddraht 122.
 Goldproduktion 110.
 Graphit 266.
 Grénat soluble 661.
 Greniren von Messing 127.
 Grubenlampe 746.
 Gusseisen 22.
 Gussstahl 81.
 Gutta percha 705.
 Gyps 442, 444.
 Haloxylin 301.
 Hargreavesstahl 85.
 Harzgewinnung 705.
 Heatonstahl 87.
 Hefe 519, 520.
 Hefenpulver 264.
 Heisswasserheizung 478.
 Heizung 787.
 Hohofen 16.
 Hohofenschlacken 17.
 Holländer 685, 689.
 Holz 787.
 Holzconservation 706.
 Holzessig 583.
 Holzfärben 717.
 Holzkohle 787.
 Holzpapier 696.
 Holztheer 665.
 Holzverkohlung 787.
 Horsford's Backpulver 264, 470.
 Hydrometallurgie des Kupfers 119.
 Hydro-Oxygengas-Beleuchtung 754.
 Hygiene 606, 609.
India-Rubber-Sponge 706.
 Indium 7.
 Indig 626.
 Indigbildung aus Eiweis 631.
 Indigküpe 629.
 Indigprobe 626.
 Infusorienerde 702.
 Jod 253.
 Jod im Gichtstaube 16.
 Jodgewinnung 253.
 Jodgrün 648.
 Isatin 629.
 Isopurpursäure 660, 661.
 Käse 593, 597.
 Kainit 281.
 Kali 276.
 Kali, chloresaures 245.
 Kali, chromsaures 334.

Kali, kohlenensaures 285.
 Kali, übermangansaures 327.
 Kali, schwefelsaures 286.
 Kalibestimmung 297.
 Kalisalze 276.
 Kalium-Aluminiumfluorid 322.
 Kalk 436.
 Kalkbrennen 436.
 Kalklicht 754.
 Kalkofen 436.
 Kalktiegel 434.
 Kalkziegel 433.
 Kaluczer Salzlager 283.
 Kanonenmetall 125.
 Kartoffelstärke 454.
 Kautschuk 705.
 Kautschukschwämme 706.
 Keramik 394.
 Kerzen 718.
 Kesselstein 598, 601.
 Kieselflussäure 265.
 Kieserit 305, 308.
 Kitte 702.
 Kleienbrot 469.
 Klepsydra 303.
 Knetmaschinen 474.
 Knochenkohle 516.
 Kobaltbronze 320.
 Kobaltgrün 331.
 Kobaltpräparate 380.
 Kochsalz 274.
 Kohlenlicht 753.
 Kohlensäure 265.
 Kohlentheer 641.
 Koksofen 800.
 Koksthürme 229.
 Krapp 621, 623.
 Krappextract 671.
 Krappfarben 669.
 Kreosot 742.
 Kryolith 31, 322.
 „ künstlicher 266.
 Kryolithglas 370.
 Kryolithsoda 204.
 Kupfer 114.
 Kupferlegirungen 119.
 Kupferpräparate 332.
 Kupferproduktion 119.
 Kupfervitriol 332.
 Laming'sche Masse 767, 771.
 Lampen 744.
 Lapidar 446.
 Leder 697.
 Lederfärberei 699.

Legirungen 119.
 Legirung, goldähnliche 124.
Lessiveur methodique 205.
 Leuchtstoffe 718.
 Liebig's Fleischextract 584.
 Ligoölnlampe 744.
 Liquometer 574.
 Literatur 156, 157, 364, 447, 583,
 683, 702.
 Luftgas 763.
 Luftheizung 817.
 Magnesia, schwefelsaure 305, 308,
 310, 491.
 Magnesialicht 753, 754.
 Magnesiapräparate 305.
 Magnesiaziegel 434, 436.
 Magnesit 311, 435.
 Magnesium 1.
 Magnetismus zum Prüfen des Eisens
 53.
 Mais 571.
 Maische 559.
 Maischextract 536.
 Maltin 550.
 Malz 533, 550.
 Manganpräparate 326.
 Manganviolett 326.
 Mangansuperoxyd 223, 328.
 Martinistahl 76, 81.
 Martinsgelb 653.
 Maschinenöl 705.
 Mauvanilin 644.
 Mauvein 650.
 Mehl 450, 452.
 Melasse 502.
 Melassenbrennerei 571.
 Messing 127.
 Metalle 1.
 Metallurg. Literatur 156.
 Metternichgrün 649.
 Milch 591.
 Milchextract 591, 592.
 Milchglas 371.
 Milchprobe 593.
 Milchsäuregährung 559.
 Mineralöl 740, 743.
 Mörtel 444.
 Muschelseide 620.
 Muskelarbeit 591.
 Nahrungsmittel 450.
 Naphta 726.
 Naphtalin 651.
 Naphtylbenzoësäure 340.
 Naphthalinroth 652.

- Natrium 3.
 Natrium zum Spiegelbeleg 386.
 Natron, kohlensaures 199.
 " phosphorsaures 263.
 " salpetersaures 53, 87, 297.
 Natron-Aluminat 198.
Natrona refined Saponifier 198.
 Neusilber 113, 124.
 Nickel 111.
 Nickellegierungen 113, 114.
 Nitriensäure 345.
 Nitrobenzol 641.
 Nitroglycerin 345, 352, 354.
 Nürnberger Violett 327.
 Oefen 805.
 Oele 597.
 Oelraffination 597.
 Opiumalkaloide 360.
 Oreide 124.
 Organ. Präparate 338.
 Osmose 482, 485.
 Oudry's Verkupferungsverfahren 42.
 Papier 685.
 Paraffin 735, 739, 740.
 Parry's Process 72.
Pearl hardening 442, 691.
 Perlmutterpapier 694.
 Perugummi 678.
 Petroleum 725, 732.
 " als Heizmaterial 795.
 Petroleumgas 757, 760.
 Petroleumkochapparate 796.
 Petroleumlampe 753.
 Phenylbraun 660.
 Phenylsäure 653.
 Phönixessenz 337.
 Phosphate 261.
 Phosphor 261.
 Phosphorsäure 263.
 Phosphorsaurer Kalk 264.
 Phosphorsaures Natron 263.
 Pikrinsäure 302, 660.
 Pikromerit 281.
 Platin 151.
 Platinlegirung 152.
 Ponderimeter 575.
 Porcellan 394.
 Portland-Cement 445.
 Pottasche aus Rüben 285, 286.
 " " Schafwollschweiss 285.
 " " Chlorkalium 286.
 Presstorf 795.
 Pseudotulidin 636, 638.
 Puddeln 44.
 Puddelofen 45.
 Puddelofengase 45.
 Pulver 300.
 Pyrite 162, 164.
 Quecksilber 154.
 Quecksilberproduktion 156.
 Raffiniren des Zuckers 494, 498.
 Rauchverzehrung 817.
 Regeneration des Schwefels 174.
 Regulator 780.
 Rewdanskite 112.
 Rhamnusgelb 631.
 Richardson's Puddelverfahren 47.
 Rosanilin 643.
 Rohanilin 642.
 Roheisen 10.
 Roheisenproduktion 39.
 Rosolsäure 657.
 Rothholz 787.
 Rübenpresse 493.
 Rübensoda 204.
 Rübenzucker 479.
 Runge's Blau 645.
 Safransurrogat 649.
 Saint-Rampert-Grün 648.
 Salpeter 288.
 Salpeterbildung 294.
 Salpeterlager 290, 293, 294.
 Salpeterhandel 299.
 Salpetersäure 254.
 Salpetrige Säure als Gährungsprodukt 562.
 Salpetrigsaures Ammoniak 297.
 " Kali 297.
 Salz 274.
 Salzproduktion 276.
 Salzsäure 205, 225.
 Sauerstoff 256, 259, 260.
 Säurebestimmung im Moste 530.
 Schaffner's Schwefelregeneration 185.
 Scheelisiren des Weins 523.
 Schieferöl 732.
 Schiessbaumwolle 357.
 Schiesspulver 300.
 Schlacken 17, 21, 53, 54.
 Schönit 281.
 Schwammampe 744.
 Schweissen des Kupfers 118.
 Schwefel 159.
 " regenerirter 174, 185, 195.
 Schwefelkies 162.
 Schwefelkohlenstoff 197, 597.
 Schwefelproduktion 161.

- Schwefelregeneration 174, 185, 195,
 767, 771, 772.
 Schwefelsäure 169, 171.
 Schwefelwasserstoff 771.
 Schweflige Säure 169, 566.
 Seide 618.
 Seidenzucht 621.
 Seife 358.
 Seifenprüfung 359.
 Sicherheitslampe 746, 747, 751.
 Silber 93.
 Silberfolie 106.
 Silberprobe 107.
 Silberproduktion 110.
 Siliciumverbindungen 265.
 Schleusenwasser 273.
 Soda 198.
 „ ungarische 202.
 Sodaanalysen 203, 204.
 Sodafabrikation 198.
 Sodaofen 206.
 Sodaproduktion 206.
 Sodarückstände 188, 195.
 Solaröl 735, 742.
 Spiegelbeleg 385.
 Spiegelglas 376.
 Spiritus 550.
 Spiritustransportfässer 576.
 Spodium 516.
 Sprengöl 345, 352.
 Sprengpulver 6, 301.
 Stabeisen 44.
 Stahl 54.
 Stahlcinders 54, 198.
 Stahlschlacken 54, 199.
 Stärke 454, 457, 458, 460, 462, 550.
 Staassfurter Industrie 276, 285, 305,
 308.
 Staubstrommethode 114.
 Stearinkerzen 724.
 Steine, Conserviren derselben 446.
 Steinkohle 796.
 „ Reinigen derselben 201.
 Steinkohlentheer 641.
 Sterrometall 124.
 Strontianglas 369.
 Strontianpräparate 201.
Surface Oil 726.
 Sylvin 288.
 Tabak 598.
 Talg 718.
 Tapeten 702.
 Thallium 10.
 Theer 641.
 Theerfarben 631.
 Theerprodukte 642.
 Thierkohle 516.
 Thon 394.
 „ feuerfester 394, 399, 406.
 Thonerde, oxalsäure 446.
 Tiegel 434.
 Tiers-argent 105.
 Tinte 678.
 Titan 152.
 Tiza 305.
 Toluenylhydrat 340.
 Toluidin 635, 636.
 Torf 795.
 Trimethylamin 522.
 Twaddell's Aräometer 238.
 Uebermangansäure 327.
 Ultramarin 311.
 Ultramarinpapier 313.
 Unterschweifigsäures Natron 772.
 Uran 152.
 Vacherin 596.
 Varch 253.
 Ventilation 606.
 Verdickungsmittel 678.
 Vergolden 131, 386, 388.
 Verkupfern 42, 43, 129.
 Verplatiniren 151.
 Verquecksilbern des Eisens 40.
 Versilbern 106, 381.
 Verstählen 148.
 Verzinnen 41.
 Violet 643.
 Vulkanöl 705.
 Wasser 598.
 Wasseranalyse 601, 603.
 Wassergas 760.
 Wasserstoff 264.
 Wasserstoffsuperoxyd 265.
 Wasserstoffsupsulfid 197.
 Wasserverseifung 719.
 Weinbereitung 521.
 Weinconservation 525.
 Weinparasiten 521.
 Weinverbesserung 522, 523, 605,
 610.
 Wiener Hefe 520.
 Wolff's Grün 648.
 Wolframpräparate 337, 675.
 Wolframweiss 337.
 Wolle 617.
 Wollentfettung 617.
 Wollwäsche 617.
 Xanthalin 644.

- Xanthalingrün** 648.
Yeast-powdre 264, 470.
Zeugdruck 666.
Ziegel 407.
Ziegelfärbung 431.
Ziegelmaschinen 407, 413, 417, 418.
Ziegelofen 425, 433.
Ziegelpresse 433.
Zink 149.
Zinkküpe 629.
Zinkofen 149.
Zinkpräparate 328.
Zinkproduktion 150.
Zinkweiss 328.
Zinnbleilegirungen 149.
Zinnchlorür 335, 336.
Zinnpräparate 335.
Zinnsalz 335, 336.
Zirkonerde 754.
Zucker 479.
Zuckeranalysen 506, 510, 512.
Zuckerbestimmung 528.
Zündhölzer 820.
Zündrequisiten, 6, 820.
Zwillingelampe 744.
-

